3 3433 06275376 3

Digitized by Google

PAA
Annales

ANNALEN

DER

PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE.

BAND XIII.

ANNALEN

DER

PHYSIK UND CHEMIE.

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH

F. A. C. GREN, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF.

ser 3

NEUE FOLGE.

BAND XIII.

DER GANZEN FOLGE ZWEIHUNDERT NEUNUNDVIERZIGSTER.

UNTER MITWIRKUNG

DER PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT IN BERLIN

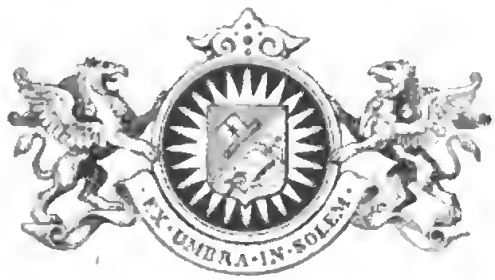
UND INSBESONDERE DES HERRN

H. HELMHOLTZ

HERAUSGEGEBEN VON

G. WIEDEMANN.

NEBST FÜNF FIGURENTAFELN.



LEIPZIG, 1881.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Digitized by Google

ASTOR LIBRARY
OCT
20
1911
NEW YORK
1827

Inhalt.

Neue Folge. Band XIII.

Fünftes Heft.

		Seite
I.	L. Meyer u. O. Schumann. Ueber Transpiration von Dämpfen	1
II.	K. Strecker. Ueber die specifische Wärme des Chlor-, des Brom- und des Jodgases	20
III.	F. Nies u. A. Winkelmann. Ueber Volumenänderungen einiger Metalle beim Schmelzen	43
IV.	C. v. Than. Thermochemische Untersuchungen	84
V.	A. Wüllner. Ueber die angebliche Erhitzung des Eises	105
VI.	A. Kundt. Ueber die Doppelbrechung des Lichtes in bewegten reibenden Flüssigkeiten	110
VII.	J. Fröhlich. Neue Modification des Lichtes durch Reflexion an engen Metallgittern	133
VIII.	L. Sohncke. Ein Apparat zur Beobachtung der Newton'schen Ringe	139
IX.	E. Warburg. Magnetische Untersuchungen	141
X.	H. Herwig. Ueber die Veränderlichkeit der Capacität von Condensatoren mit starrem Isolator	164
XI.	N. Umow. Ableitung der electrodynamischen Inductionsgesetze	185
XII.	E. Riecke. Ueber die Bewegung eines electrischen Theilchens in einem homogenen magnetischen Felde und das negative electrische Glimmlicht	191

Digitized by Google

Seite

XIII. E. Riecke. Messung der vom Erdmagnetismus auf einen drehbaren linearen Stromleiter ausgeübten Kraft 194

XIV. H. Maschke. Ein akustischer Apparat zu Vorlesungszwecken 204

XV. W. Holtz. Ob die Electricität bei Ladung isolirender Platten in deren Masse dringt 207

XVI. E. Budde. Notiz über eine alte Taucherglocke 208

Geschlossen am 1. Mai 1881.

Sechstes Heft.

I. P. Volkmann. Bestimmung des specifischen Gewichts des destillirten Queeksilbers bei 0° nnd die dabei störenden Nachwirkungsdilatationen des Glases 209

II. A. Oberbeck. Untersuchungen über die Schallstärke . . 222

III. E. Riecke. Ueber die von einer Influenzmaschine zweiter Art gelieferte Electricitätsmenge und ihre Abhängigkeit von der Feuchtigkeit 255

IV. H. R. Hertz. Ueber die Vertheilung der Eleetricität auf der Oberfläche bewegter Leiter 266

V. V. A. Julius. Ueber die Versnche des Hrn. F. Exner zur Theorie des Volta'schen Fundamentalversuches 276

VI. J. Kuschel. Die Bestimmung der Ueberführungszahlen der Jonen für Lithium- und Kohlensäureverbindungen 289

VII. H. Muraoka. Ueber das galvanische Verhalten der Kohle 307

VIII. C. Fromme. Bemerkungen zu der Abhandlung von Hrn. Warbnrg: „Ueber einige Wirkungen der magnetischen Coërcitivkraft“ 318

IX. K. Schering. Die Intensität der horizontalen erdmagnetischen Kraft für Göttingen i. J. 1880, nebst der Säcularvariation derselben 328

X. A. Paalzow. Ueber ein neues Volumenometer 332

XI. A. Paalzow u. H. W. Vogel. Ueber das Sauerstoffspectrum 336

XII. K. Vierordt. Die Photometrie der Fraunhofer'schen Linien 338

XIII. E. Lommel. Ein Polarisationsapparat aus Magnesium-platineyanür 347

XIV. E. Lommel. Ueber das Dispersionsgesetz 353

Digitized by Google

Seite

XV. A. Ritter. Untersuchungen über die Höhe der Atmosphäre und die Constitution gasförmiger Weltkörper 360

XVI. E. Dorn. Ueber die absolute Grösse der Gasmolecüle . . 378

XVII. F. Neesen. Bemerkung zu der Arbeit des Hrn. Bessel-Hagen: „Ueber eine neue Form der Töpler'schen Quecksilberluftpumpe 383

Geschlossen am 1. Juni 1881.

Siebentes Heft.

I. H. Helmholtz. Ueber die auf das Innere magnetisch oder dielectrisch polarisirter Körper wirkenden Kräfte 385

II. G. Kirchhoff u. G. Hansemann. Ueber die Leitungsfähigkeiten der Metalle für Wärme und Electricität 406

III. L. Lorenz. Ueber das Leitungsvermögen der Metalle für Wärme und Electricität 422

IV. M. A. v. Reis. Die specifische Wärme flüssiger organischer Verbindungen und ihre Beziehung zu deren Moleculargewicht 447

V. E. Riecke. Beiträge zur Lehre vom inducirten Magnetismus 465

VI. O. Lehmann. Ueber Krystallanalyse 506

VII. W. Müller-Erzbach. Ueber die bei der Bildung von Haloidsalzen beobachtete Contraction im Vergleich mit der Bildungswärme derselben 522

VIII. A. Schuller. Automatische Quecksilberluftpumpe . . . 528

IX. M. Planck. Die Theorie des Sättigungsgesetzes 535

X. P. Riess. Die sogenannte selbsterregende Influenzmaschine 543

XI. L. Boltzmann. Zu K. Strecker's Abhandlung: Ueber die specifische Wärme des Chlors etc. 544

Geschlossen am 15. Juni 1881.

Achtes Heft.

I. W. Kohlrausch. Experimentelle Untersuchung der Töne, welche beim Durchströmen von Gasen durch Spalten entstehen 545

II. R. Koenig. Ueber die Beobachtung der Luftschwingungen in Orgelpfeifen 569

Seite

III. L. Lorenz. Ueber das Leitungsvermögen der Metalle für Wärme und Electricität (Fortsetzung) 582

IV. S. v. Wroblewski. Ueber die Anwendung der Photometrie auf das Studium der Diffusionserscheinungen bei den Flüssigkeiten 606

V. W. Holtz. Experimentelle Beiträge zur Theorie der Influenzmaschinen 623

VI. W. Hankel. Ueber die Entwickelung polarer Electricität in hemimorphen Krystallen durch Aenderung des Druckes in der Richtung der unsymmetrisch ausgebildeten Axen . 640

VII. F. Streintz. Ueber die durch Entladung von Leydener Flaschen hervorgerufene Zersetzung des Wassers an Platinelectroden 644

VIII. E. Cohn. Ueber den Widerstand polarisirter Zellen . . . 665

IX. E. Reitlinger u. A. v. Urbanitzky. Ueber die Erscheinungen in Geissler'schen Röhren unter äusserer Einwirkung 670

X. C. Fromme. Notiz über das Maximum des temporären Magnetismus beim weichen Eisen 695

Berichtigungen 696

Geschlossen am 15. Juli 1881.

Nachweis zu den Figurentafeln.

Taf. I. v. Than, Fig. 1—2. — Wüllner, Fig. 3. — Sohncke, Fig. 4. — Warburg, Fig. 5—12. — Riecke, Fig. 13. — Maschke, Fig. 14. — Budde, Fig. 15.

Taf. II. Oberbeck, Fig. 1—5. — Riecke, Fig. 6—9. — Kuschel, Fig. 10—11. — Paalzow, Fig. 12. — Paalzow u. H. W. Vogel, Fig. 13—15.

Taf. III. L. Lorenz, Fig. 1. — Lehmann, Fig. 2—11. — Schuller, Fig. 12—18.

Taf. IV. W. Kohlrausch, Fig. 1—5. — v. Wroblewski, Fig. 6—7. A. W. Holtz, Fig. 8—22.

Taf. V. F. Streintz, Fig. 1—5. — Reitlinger u. v. Urbanitzky, Fig. 6—8.

Digitized by Google

1881. ANNALEN
DER PHYSIK UND CHEMIE.
NEUE FOLGE. BAND XIII.

THE ASTOR LIBRARY NY

I. *Ueber Transpiration von Dämpfen;* *von Lothar Meyer und Otto Schumann.*

(II. Abhandlung.)

Mit dem in der ersten Abhandlung [1]) beschriebenen Apparate haben wir nach derselben Methode eine Reihe organischer, in ihrer Atomverkettung homologer Verbindungen untersucht, nämlich sechs der ersten Glieder der sogenannten Fettsäurereihe von der Ameisensäure bis zur Valeriansäure, darunter die zwei isomeren Buttersäuren, sowie 28 der diesen Säuren und unter sich isomeren Ester, welche aus deren Combination mit den fünf ersten primären Alkoholen vom Holzgeiste bis zum Amylalkohole hervorgehen; im ganzen 34 Stoffe.

Dieses Material ist dasselbe, an welchem einer von uns die Dampfspannungen bestimmt hat.[2]) Bezüglich seiner Gewinnung und Reinigung können wir daher auf das a. a. O. Gesagte verweisen.

In nachstehenden Tabellen bezeichnet wieder p_o den Druck des Dampfes am oberen, p_u den am unteren Ende der Capillare, von welch letzterem der kleinste und grösste beobachtete und der aus beiden, wie a. a. O. p. 513 angegeben, berechnete Mittelwerth aufgeführt sind. Ferner bedeutet wieder Q die in der Zeit t transpirirte Quantität, G das in einer Minute transpirirte Gewicht, beide in Grammen, und T die zur Transpiration des Moleculargewichtes erforderliche Zeit in Minuten.

1) L. Meyer, Wied. Ann. **7.** p. 497. 1879.
2) O. Schumann, Wied. Ann. **12.** p. 40. 1881.

Tabelle I. Ester $C_nH_{2n}O_2$.

Capillare I, Länge = 1427 mm; Durchmesser = 0,31 mm; Querschnitt = 0,074.[1])

I Nr.	II p_o em	III p_u Minim.	IV p_u Mittel	V p_u Maxim.	VI t Minuten	VII Q g	VIII G g	IX T Minuten	X n
				Essigsaures Methyl.					
4	73,80	12,16	12,51	13,06	300	24,17	0,0806	917	3
2	75,07	11,09	11,36	11,55	340	28,91	850	868	„
1	75,20	8,09	9,42	12,78	340	29,00	851	866	„
3	75,30	11,79	11,96	12,03	325	27,72	853	866	„
				Ameisensaures Aethyl.					
20	70,16	10,73	10,87	11,22	600	46,18	0,0769	960	„
21	73,28	10,15	10,37	10,63	570	46,58	817	903	„
22	75,26	10,06	10,17	10,27	420	35,51	846	873	„
				Propionsaures Methyl.					
24	69,86	4,73	14,17	28,90	495	40,98	0,0828	1061	4
25	70,07	4,77	4,88	4,91	581	50,43	868	1012	„
23	74,15	5,37	7,47	10,90	480	45,09	939	935	„
26	75,66	5,21	5,63	8,64	520	49,96	961	914	„
				Ameisensaures Propyl.					
14	69,79	3,69	4,04	4,55	460	38,87	0,0845	1039	„
18	69,85	4,55	6,70	8,96	440	37,15	844	1040	„
15	73,80	4,37	4,87	5,95	475	42,91	903	972	„
17	73,96	4,30	6,17	7,26	440	40,00	909	966	„
5	75,73	5,59	7,34	11,02	335	31,32	935	939	„
6	75,22	5,16	6,48	9,70	230	21,68	943	931	„
19	76,03	4,90	6,04	7,57	390	36,80	945	929	„
16	76,22	4,03	4,41	5,03	380	35,81	942	932	„
				Propionsaures Aethyl.					
11	69,39	3,22	4,57	8,91	430	40,45	0,0941	1082	5
12	73,21	3,57	4,78	6,85	400	40,72	1018	1000	„
13	75,86	4,08	5,99	8,14	350	37,44	1070	951	„
				Ameisensaures Amyl.					
28	73,26	2,42	2,60	3,08	440	45,95	0,1044	1108	6
27	73,33	1,11	11,14	22,90	455	47,14	1060	1117	„
29	75,84	1,55	3,36	7,07	361	39,66	1099	1054	„
				Valeriansaures Aethyl.					
10	70,03	2,02	4,78	8,52	225	24,29	0,1080	1201	7
9	73,97	2,40	9,26	13,20	250	28,97	1159	1120	„
8[a]	75,98	3,54	6,60	8,80	90	10,78	1198	1083	„
8[b]	76,01	3,30	8,08	12,20	95	11,36	1196	1085	„
7[a]	76,99	3,00	7,13	11,00	120	14,89	1241	1045	„
7	77,00	3,00	10,67	18,10	210	25,79	1228	1056	„
7[b]	77,02	11,00	15,47	18,10	90	10,90	1211	1071	„
				Propionsaures Amyl.					
31	75,97	0,98	4,64	11,51	310	39,36	0,1270	1132	8
30	76,12	1,17	4,43	9,57	330	42,02	1303	1128	„

1) Lothar Meyer, Wied. Ann. **7.** p. 501. 1879.

Tabelle II.

Ester $C_nH_{2n}O_2$. Capillare II.[1])

I Nr.	II p_o cm	III p_u Minim.	IV p_u Mittel	V p_u Maxim.	VI t Minuten	VII Q g	VIII G g	IX T Minuten	X n
				Ameisensaures Methyl.					
10	76,13	13,00	16,02	17,64	335	32,97	0,0984	608	2
				Essigsaures Methyl.					
13	75,92	8,09	10,26	12,37	406	44,76	0,1103	674	3
14	76,04	7,69	9,02	10,04	400	44,62	1115	662	„
				Ameisensaures Aethyl.					
12	75,93	9,33	11,28	14,95	221	23,95	0,1082	682	„
11	76,03	9,42	9,99	10,62	230	25,29	1100	672	„
				Propionsaures Methyl.					
9	75,42	4,26	4,50	5,09	303	37,37	0,1232	712	4
8	76,02	4,16	4,33	4,77	325	40,37	1242	707	„
				Essigsaures Aethyl.					
19	75,98	4,87	5,22	5,51	330	41,76	0,1266	694	„
20	76,02	4,74	4,94	5,19	322	40,62	1261	696	„
				Ameisensaures Propyl.					
21	76,06	4,62	4,78	4,95	345	41,38	0,1200	732	„
22	76,07	4,34	4,44	4,59	352,6	42,22	1198	733	„
				Buttersaures Methyl.					
17	75,86	2,32	2,41	2,69	274	36,72	0,1340	759	5
18	76,19	2,28	3,23	4,28	314	42,07	1344	757	„
				Isobuttersaures Methyl.					
60	76,18	3,49	4,27	5,97	301	42,50	0,1413	721	„
59	76,20	3,72	4,36	6,12	293	41,32	1410	722	„
				Propionsaures Aethyl.					
15	76,01	2,58	2,58	2,58	300	40,84	0,1362	748	„
16	76,15	2,78	3,21	3,40	244	33,34	1366	745	„
				Essigsaures Propyl.					
26	76,04	2,35	2,35	2,35	300	39,53	0,1318	772	5
25	76,05	2,79	2,85	3,07	310	40,49	1306	779	„
				Ameisensaures Isobutyl.					
23	76,02	2,29	2,30	2,34	332	40,94	0,1233	825	„
24	76,02	2,54	2,63	2,75	244	29,70	1217	836	„
				Valeriansaures Methyl.					
32	76,01	2,74	2,94	3,05	256	35,50	0,1387	835	6
33	76,08	3,44	4,00	4,63	285	39,91	1400	826	„
				Buttersaures Aethyl.					
31	75,88	2,29	3,73	5,05	283	39,66	0,1402	826	„
30	75,89	2,45	3,90	5,50	268	37,67	1406	823	„

1) s. Wied. Ann. 7. p. 501—504. 1879.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
Nr.	p_o	p_u			t	Q	G	T	n
	cm	Minim.	Mittel	Maxim.	Minuten	g	g	Minuten	
				Isobuttersaures Aethyl.					
58	76,09	3,60	4,88	6,95	256	39,88	0,1558	743	6
57	76,11	3,83	4,65	6,35	269	40,89	1520	761	"
				Propionsaures Propyl.					
5	76,01	2,02	3,22	4,79	265	38,64	0,1458	793	"
4	76,09	1,87	3,16	4,59	278	40,87	1471	787	"
				Essigsaures Isobutyl.					
2	76,01	1,82	1,87	2,03	270	39,72	0,1472	787	"
1	76,10	1,95	2,16	3,35	274	40,55	1480	782	"
				Ameisensaures Amyl.					
6	75,92	2,76	4,49	6,65	285	39,70	0,1393	831	"
7	75,96	2,25	3,39	4,91	285	39,60	1389	833	"
				Valeriansaures Aethyl.					
35	75,83	3,33	3,65	4,42	265	38,79	0,1464	886	7
34	75,99	2,40	2,61	3,03	257	38,02	1479	877	"
				Buttersaures Propyl.					
43	75,93	2,73	7,86	13,51	255	38,66	0,1516	856	"
42	75,95	2,70	4,01	6,12	255	38,43	1507	861	"
				Isobuttersaures Propyl.					
61	75,94	2,09	4,36	7,89	255	40,62	0,1593	814	"
62	76,09	2,79	4,24	6,77	233	37,08	1591	815	"
				Propionsaures Isobutyl.					
27	75,96	1,83	2,06	2,48	265	39,74	0,1500	865	"
29	75,96	1,62	2,28	3,91	210	30,78	1466	885	"
28	76,00	2,54	2,64	2,69	123	18,26	1484	874	"
				Essigsaures Amyl.					
45	76,03	3,24	5,41	13,91	285	39,46	0,1385	937	"
46	76,18	2,33	4,53	6,03	246	34,98	1361	953	"
				Valeriansaures Propyl.					
37	75,97	2,74	3,45	4,57	160	23,74	0,1484	968	8
36	76,01	2,89	4,61	6,26	239	36,97	1547	929	"
44	76,03	3,39	4,79	5,79	173	27,67	1599	898	"
				Buttersaures Isobutyl.					
39	75,93	2,47	2,57	2,71	183	28,55	0,1560	921	"
38	75,99	2,64	3,06	4,63	253	38,92	1503	956	"
				Isobuttersaures Isobutyl.					
63	75,96	3,10	3,51	4,20	240	39,69	0,1654	869	"
64	76,03	3,37	5,03	8,70	240	39,99	1666	862	"
				Propionsaures Amyl.					
41	75,96	2,63	3,26	4,77	187	29,69	0,1588	905	"
40	75,98	2,43	2,53	2,83	180	29,15	1619	887	"

I Nr.	II p_o cm	III p_u Minim.	IV p_u Mittel	V p_u Maxim.	VI t Minuten	VII Q g	VIII G g	IX T Minuten	X n
				Valeriansaures Isobutyl.					
54	76,01	1,83	2,19	2,30	227	39,36	0,1734	909	9
53	76,02	5,20	6,64	9,24	181	31,45	1793	879	„
				Buttersaures Amyl.					
56	76,08	2,63	2,93	3,23	180	31,03	0,1724	915	„
55	76,15	3,91	6,02	8,47	215	37,16	1728	912	„
				Isobuttersaures Amyl.					
66	76,27	2,11	3,80	6,36	220	38,58	0,1754	899	„
65	76,31	3,18	5,74	8,11	222	39,11	1762	895	„

Tabelle III.

Säuren der Formel $C_nH_{2n}O_2$ und Wasser.

Capillare II.

I Nr.	II p_o cm	III p_u Minim.	IV p_u Mittel	V p_u Maxim.	VI t Minuten	VII Q g	VIII G g	IX T Minuten	X n
				Ameisensäure.					
48	75,77	3,32	5,13	8,12	615	50,52	0,0821	549	1
47	76,08	3,17	5,29	7,51	655	55,40	0846	543	„
				Essigsäure.					
50	75,94	3,31	4,05	4,96	450	48,07	0,1068	560	2
49	76,00	2,40	3,96	5,85	430	48,30	1123	533	„
				Propionsäure.					
51	75,91	3,48	4,70	5,50	237	27,25	0,1150	642	3
52	76,19	4,47	7,58	11,60	295	33,62	1140	648	„
				Isobuttersäure.					
68	75,99	2,79	4,43	5,10	317	41,32	0,1303	674	„
67	76,08	2,93	4,54	6,89	301	39,20	1302	674	„
				Buttersäure.					
69	76,03	1,93	2,45	3,69	320	38,44	0,1201	732	4
70	76,23	2,18	3,91	5,84	322	38,60	1202	731	„
				Valeriansäure.					
71	75,30	2,04	2,62	3,57	335	42,48	0,1268	803	5
72	76,16	1,92	2,07	3,05	277	35,51	1282	794	„
				Wasser.					
73	75,86	2,80	2,96	2,96	1468	40,90	0,0279	645	0

Die Zahlen der Spalte IX zeigen, dass die zur Transpiration des Moleculargewichtes erforderliche Zeit T mit

steigendem Moleculargewichte im allgemeinen zunimmt; jedoch nicht ausnahmslos. Von isomeren Substanzen transpiriren von den in Tab. III aufgeführten Säuren die ersten vier schneller als die ihnen isomeren Ester, was wahrscheinlich durch ihre die Norm erheblich übertreffende Dampfdichte bewirkt wird. Normale Buttersäure und gewöhnliche Valeriansäure transpiriren nicht schneller als die ihnen isomeren Ester. Unter letzteren brauchen bei gleichem Moleculargewichte die der Ameisensäure die grösste, die der Isobuttersäure die geringste Zeit.

Zur Berechnung der Reibungsconstante η haben wir uns der schon in der ersten Abhandlung benutzten Formel[1]):

$$\eta = \frac{r^4}{\lambda} \frac{p_o^2 - p_u^2}{p_o} \cdot \frac{\pi . t}{16 V}$$

bedient, in welcher r den Halbmesser und λ die Länge der Capillare, V das in der Zeit t transpirirte Volumen, gemessen beim Drucke p_o und der im Siedegefässe herrschenden Temperatur θ bezeichnet.

Es erscheint zunächst zweifelhaft, ob wir berechtigt waren, die für Gase abgeleitete Formel auf Dämpfe zu übertragen, welche beim Eintritte in die Capillare sich im Zustande der Sättigung befinden und erst während der Strömung sich expandiren. Indessen scheinen die Ergebnisse unserer Rechnungen dafür zu sprechen, dass die Formel wenigstens ziemlich angenäherte Gültigkeit hat.

Von den in derselben vorkommenden Grössen lässt sich nur V, das transpirirende Volumen des Dampfes, nicht wohl unmittelbar messen; und ausserdem ist es mindestens zweifelhaft, ob wir berechtigt sind, das Volumen, welches der gesättigte Dampf beim Drucke p_o und der Temperatur θ erfüllt, in die Rechnung einzuführen, da bei der Herleitung der Formel[2]) die Geltung des Boyle-Mariotte'schen und des Gay-Lussac'schen Gesetzes für den transpirirenden gasförmigen Stoff angenommen wurde, was nur für den während der Transpiration expandirten Dampf angenähert zutrifft. Wir

1) L. Meyer, Wied. Ann. **7.** p. 526. 1879.
2) Pogg. Ann. **127.** p. 265. 1866.

haben das Volumen V unter der schon in der ersten Abhandlung für das Benzol gemachten Annahme berechnet, dass 20° C. über dem Siedepunkte die Dichte die aus dem Moleculargewichte $\mathfrak{M}$ nach der Beziehung $d = \mathfrak{M}/28{,}87$ [1]) berechnete, sogenannte normale, und unterhalb dieser Temperatur der Ausdehnungscoëfficient $\alpha' = 0{,}004$ sei. Dass diese Annahmen sich von der Wirklichkeit nicht weit entfernen, ergibt sich aus Messungen der Dichte und Ausdehnung der sechs ersten der von uns untersuchten Ester, welche Hr. Dr. Paul Schoop [2]) im hiesigen Laboratorium ausgeführt hat.

Wir setzten demnach:

$$V = \frac{28{,}87}{\mathfrak{M}} \cdot \frac{G}{0{,}001\,293} \cdot \frac{76}{p_o} \frac{(1 + \alpha \,.\, (\theta + 20))\,(1 + \alpha' \theta)}{1 + \alpha' (\theta + 20)}$$

und berechneten so z. B. für Essigsäureäthylester aus II Nr. 20 durch Einsetzen der Werthe:

$\mathfrak{M} = 87{,}80$; $G = 0{,}1261$ g; $p_o = 76{,}02$cm; $\theta = 77{,}1°$; $t = 60''$:

$$V = 40{,}95 \text{ ccm.}$$

Unter der ohne Zweifel zu weit gehenden Voraussetzung, dass der Dampf stets normale Dichte und den Ausdehnungscoëfficienten der Luft besitze, würden wir erhalten:

$$V = \frac{28{,}87}{\mathfrak{M}} \cdot \frac{G}{0{,}001\,293} \cdot \frac{76}{p_o} \frac{1}{1 + \alpha \,.\, \theta} = 41{,}11 \text{ ccm;}$$

und unter der in das entgegengesetzte Extrem gehenden Annahme, dass er, statt der berechneten Dichte 3,0437 stets eine 3,2 mal so grosse Dichtigkeit wie die Luft besitze, wie sie nach Hrn. Schoop's [3]) Messungen dem beim Drucke einer Atmosphäre gesättigten Dampfe zukommt, würde sich ergeben:

$$V = \frac{G}{3{,}2 \,.\, 0{,}001\,293} \cdot \frac{76}{p_o} \cdot \frac{1}{1 + \alpha\,\theta} = 39{,}07 \text{ ccm.}$$

Diese beiden extremen Annahmen liefern also Werthe,

---

1) Vgl. Lothar Meyer, Moderne Theorien der Chemie. 4. Aufl. p. 39. 1880.

2) P. Schoop, Die Aenderung der Dampfdichten bei variabelem Druck und variabeler Temperatur. Inauguraldissertation, Tübingen 1880.

3) a. a. O. p. 52.

welche um etwa 5% voneinander verschieden sind. Unsere zwischen ihnen bleibende Rechnung wird darnach von der Wahrheit nicht so weit abweichen können.

Durch Einsetzen des für V berechneten Werthes wird:

$$\eta = \frac{r^4}{\lambda} \cdot \frac{\pi \cdot g \cdot q \cdot (p_o^2 - p_u^2) \cdot t \cdot \mathfrak{M} \cdot 0{,}001\,293\,(1 + \alpha'(\theta + 20))}{16 \cdot 28{,}87 \cdot 76 \cdot G\,(1 + \alpha'\theta)\,(1 + \alpha\,(\theta + 20))}$$

oder, da $T : t = \mathfrak{M} : G$ ist:

$$\eta = \frac{r^4}{\lambda} \cdot \frac{\pi \cdot g \cdot q\,(p_o^2 - p_u^2) \cdot T \cdot 0{,}001\,293\,(1 + \alpha'(\theta + 20))}{16 \cdot 28{,}87 \cdot 76 \cdot (1 + \alpha'\theta)\,(1 + \alpha\,(\theta + 20))}.$$

Hier bezeichnen p_o und p_u nur die den betreffenden Drucken entsprechenden Quecksilberhöhen, $q = 13{,}596$ die Dichte des Quecksilbers und $g = 980{,}8$ cm die Intensität der Schwere am Orte der Beobachtung.[1]) Durch Zusammenziehung aller constanten Zahlen folgt:

$$\eta = 0{,}001\,543 \cdot \frac{r^4}{\lambda} \cdot \frac{(p_o^2 - p_u^2) \cdot T\,(1 + \alpha'(\theta + 20))}{(1 + \alpha'\theta)\,(1 + \alpha\,(\theta + 20))}.$$

Hier sind die Quecksilberhöhen sowie die Dimensionen der Capillare in Centimetern und die Transpirationszeit T des Moleculargewichtes in Secunden, also mit dem sechszigfachen des in den Tabellen I und II verzeichneten Werthes einzusetzen, um die Reibungsconstante in den üblichen Einheiten zu erhalten.

Der von den Maassen der Capillare abhängige Factor war nach den früheren Angaben[2]) für:

$$\text{Capillare I:} \quad \frac{r_1^4}{\lambda_1} = 3{,}896 \cdot 10^{-10}\,\text{ccm};$$

$$\text{Capillare II:} \quad \frac{r_2^4}{\lambda_2} = 5{,}240 \cdot 10^{-10}\,\text{ccm}.$$

Die nach obiger Formel berechneten Werthe der Reibungscoëfficienten sind in Tabelle IV zusammengestellt, und zwar zur Raumersparniss mit 10^6 multiplicirt, also millionenfach vergrössert. Ausserdem sind noch die Werthe von n, p_o und die aus letzteren berechneten Siedetemperaturen

1) L. Meyer, Wied. Ann. 7. p. 503. 1879.
2) L. Meyer, Wied. Ann. 7. p. 504, 525, 527. 1879.

θ, über deren Bestimmung in der oben (p. 7) erwähnten Abhandlung berichtet worden ist, angegeben.

Tabelle IV.

n	Nr.	p_o	θ	$\eta . 10^6$	Nr.	p_o	θ	$\eta . 10^6$
2	**Ameisensaures Methyl.**							
	II 10	76,13	32,3	173				
3	**Essigsaures Methyl.**				**Ameisensaures Aethyl.**			
	I 4	73,80	56,4	152	I 20	70,16	52,1	146
	2	75,07	57,1	149	21	73,28	53,3	151
	1	75,20	57,2	150	22	75,26	54,2	153
	3	75,30	„	149	II 12	75,93	54,3	157
	II 13	75,92	57,6	156	11	76,03	54,4	155
	14	76,04	„	152				
4	**Propionsaures Methyl.**				**Ameisensaures Propyl.**			
	I 24	69,86	77,3	146	I 14	69,79	78,3	148
	25	70,07	77,4	145	18	69,85	„	147
	23	74,15	79,1	149	15	73,80	79,8	151
	26	75,66	79,7	152	17	73,96	80,2	153
	II 9	75,42	79,6	149	5	75,13	80,6	153
	8	76,02	79,9	150	6	75,22	„	152
	Essigsaures Aethyl.				19	76,03	81,0	155
	II 19	75,98	77,1	152	II 21	76,06	„	159
	20	76,02	„	152	22	76,07	„	159
					I 16	76,22	81,1	157
5	**Norm. butters. Methyl.**				**Isobuttersaures Methyl.**			
	II 17	75,86	102,3	158	II 60	76,18	92,0	152
	18	76,19	102,4	159	59	76,20	„	152
	Propionsaures Aethyl.				**Essigsaures Propyl.**			
	I 11	69,39	95,5	145	II 26	76,04	100,9	160
	12	73,21	97,2	148	25	76,05	„	161
	13	75,86	98,3	150	**Ameisensaures Isobutyl.**			
	II 15	76,01	98,3	158	II 23	76,02	97,9	171
	16	76,15	98,4	158	24	76,02	„	174
6	**Valerians. Methyl.**				**Propionsaures Propyl.**			
	II 32	76,01	116,7	164	II 5	76,01	122,2	154
	33	76,08	„	163	4	76,09	„	153
	Norm. butters. Aethyl.				**Essigsaures Isobutyl.**			
	II 31	75,88	119,8	160	II 2	76,01	116,3	155
	30	75,89	„	160	1	76,10	116,4	155
	Isobuttersaures Aethyl.				**Ameisensaures Amyl.**			
	II 58	76,09	110,2	149	I 28	73,26	122,0	148
	57	76,11	„	153	27	73,33	„	153
					29	75,84	123,2	153
					II 6	75,92	„	160
					7	75,96	„	161

n	Nr.	p_o	θ	$\eta \cdot 10^6$	Nr.	p_o	θ	$\eta \cdot 10^6$
7	Valeriansaures Aethyl.				Isobuttersaures Propyl.			
	I 10	70,03	131,4	149	II 61	75,94	134,9	153
	9	73,97	133,4	152	62	76,09	135,0	153
	II 35	75,83	134,2	166				
	34	75,99	134,3	165	Propionsaures Isobutyl.			
	I 8[a]	75,98	134,3	156	II 27	75,96	136,8	162
	8[b]	76,01	„	156	29	75,96	„	165
	7[a]	76,99	134,8	155	28	76,00	„	164
	7	77,00	„	155				
	7[b]	77,02	„	154	Essigsaures Amyl.			
	Norm. butters. Propyl.				II 45	76,03	?	—
	II 43	75,93	142,7	166	46	76,18	?	—
	42	75,95	„	162				
8	Valeriansaures Propyl.				Isobuttersaures Isobutyl.			
	II 37	75,97	155,9	180	II 63	75,96	146,5	159
	36	76,01	„	173	64	76,03	„	157
	44	76,03	„	167	Propionsaures Amyl.			
	Norm. butters. Isobutyl.				II 41	75,96	160,2	160
	II 39	75,93	156,8	164	40	75,98	„	157
	38	75,99	156,9	170	I 31	75,97	„	152
					30	76,12	160,3	151
9	Valeriansaures Isobutyl.				Isobuttersaures Amyl.			
	II 54	76,01	168,7	158	II 66	76,27	169,0	157
	53	76,02	„	150	65	76,31	„	156
	Norm. butters. Amyl.							
	II 56	76,08	178,6	155				
	55	76,15	178,7	155				

Die Werthe von η variiren von einem Ester zum anderen viel weniger als die von T, sind aber mit der Temperatur stark veränderlich. Die mit den beiden Apparaten für gleiche Temperatur und dieselbe Substanz gefundenen Werthe weichen etwas von einander ab, und zwar sind die mit Capillare I erhaltenen etwas kleiner. Da letztere während der Versuche beschädigt wurde, haben wir, wie schon in der ersten Abhandlung p. 504 angegeben wurde, das Verhältniss der Constanten beider Capillaren nicht genauer festzustellen vermocht. Vielleicht rühren die Abweichungen von der etwas conischen Gestalt der Capillare II her. Um sicher vergleichbare Zahlen zu erhalten, haben wir alle Ester durch Capillare II transpiriren lassen, und zwar bei dem möglichst gleichen Drucke von 76 cm. Zur

besseren Uebersicht sind die in diesen Versuchen erhaltenen Zahlen, aus Tabelle IV entnommen, nochmals in Tabelle V zusammengestellt.

Tabelle V. ($\eta . 10^6$.)

	Methyl	Aethyl	Propyl	Isobutyl	Amyl
$n =$	2	3	4	5	6
Ameisensaures	173	156	159	172	160
$n =$	3	4	5	6	7
Essigsaures	152	152	160	155	—
$n =$	4	5	6	7	8
Propionsaures	150	158	153	164	158
$n =$	5	6	7	8	9
Norm. buttersaures .	159	160	164	167	155
Isobuttersaures	152	151	153	158	155 [1])
$n =$	6	7	8	9	10
Valeriansaures	163	165	167	154	—

Aus wenig abweichenden Beobachtungen wurde das Mittel genommen; wo aber, wie beim Propylvalerat, die Abweichungen sehr gross waren, haben wir den kleineren Werth bevorzugt, weil nicht leicht zu viel, wohl aber einmal, besonders bei hochsiedenden Stoffen, etwas zu wenig transpirirt sein könnte.

Die Zahlen der Tabelle V zeigen das bemerkenswerthe Verhältniss, dass die bei den Siedepunkten unter dem gleichen Drucke von 76 cm bestimmten Reibungsconstanten der ganzen Reihe homologer Ester nur wenig von einander abweichen. Ihr Werth schwankt nur von $\eta = 0{,}000\,150$ bis $\eta = 0{,}000\,173$, oder, wenn wir von der einzigen von den übrigen weit sich entfernenden Beobachtung am ameisensauren Methyl absehen, nur von $\eta = 0{,}000\,150$ bis $\eta = 0{,}000\,167$, d. i. um reichlich $10\,\%$. Für 20 der untersuchten 28 Ester liegt er zwischen den Grenzen 0,000 150 und 0,000 160, welche nur von 8 Estern überschritten werden. Es transpirirt also bei allen Estern bei ihren Siedepunkten

1) Bei 76,3 cm, also etwas zu grossem Drucke, wurde 156 und 157 gefunden.

unter gleichem Drucke nahezu das gleiche Volumen Dampf, welches aber, da die Temperaturen verschieden sind, nicht die gleiche Zahl von Molekeln enthält.

Die Unterschiede der Reibungsconstanten sind meistens zu gering und zum Theil auch zu unregelmässig, um sichere Schlüsse auf die Abhängigkeit derselben von der Zusammensetzung zu gestatten. Doch gehen einige Verschiedenheiten ziemlich regelmässig durch. Die Ester der Essigsäure, Propionsäure und Isobuttersäure zeigen fast durchweg eine geringere Reibung als die entsprechenden der Ameisensäure, der normalen Buttersäure und der Valeriansäure. Dieser Unterschied ist besonders auffällig bei den beiden Buttersäuren. Der Einfluss der Alkoholradicale ist weniger deutlich zu erkennen. Unter den isomeren Estern (also bei gleichem n) der Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure und Isobuttersäure hat stets der mit dem grösseren Alkoholradical die grössere Reibung. Die Ester der normalen Buttersäure und der Valeriansäure folgen dieser Regel nicht mehr; sie haben bei gleichem Kohlenstoffgehalte (gleichem n) unter sich ganz gleiche Reibung. Auch der absolute Werth von n, die Anzahl der Kohlenstoffatome im Moleculargewichte scheint einen gewissen Einfluss zu üben; die Ester, für welche $n = 2$, 5, 7 oder 8 ist, zeigen eine grössere Reibungsconstante als die mit 3, 4 oder 9 Kohlenstoffatomen. Auf welche Ursachen diese Verschiedenheiten zurückzuführen sein mögen, wird sich erst angeben lassen, wenn eine grössere Anzahl von Reihen homologer Verbindungen untersucht sein wird.

Die Reibungsconstanten der Säuren lassen sich mittelst der benutzten Formeln nicht genau berechnen, da diese Stoffe von den Gesetzen der Ausdehnung der Gase sehr weit abweichen. Da das transpirirte Volumen in Wirklichkeit viel kleiner ist, als es sich aus der oben zu seiner Berechnung benutzten Formel ergibt, so liefert die Rechnung einen zu kleinen Werth für die Reibungsconstante; für die Essigsäure z. B. aus Nr. 50 und 49:

$$\eta = 0{,}000\,109\,4 \quad \text{und} \quad \eta = 0{,}000\,104\,2;$$

$$\text{im Mittel } \eta = 0{,}000\,106\,8.$$

Macht man dagegen die nach der anderen Seite zu weit gehende Annahme, die anomale Dichte der Essigsäure bleibe auch während der Expansion in der Capillare stets so, wie sie Cahours[1]) bei 125° C. unter dem Drucke der Atmosphäre gefunden hat, nämlich 3,2 mal so gross als die der Luft, so findet man sehr abweichend von obigen Zahlen:

$$\eta' = 0{,}000\,166\,7 \quad \text{und} \quad \eta' = 0{,}000\,158\,8;$$
$$\text{im Mittel } \eta' = 0{,}000\,163.$$

In entsprechender Weise findet man für die normale Buttersäure durch Einsetzen der theoretischen Dichte 3,04 in obige Formeln:

$$\eta = 0{,}000\,129 \quad \text{und} \quad 0{,}000\,130$$

und bei Annahme der aus Cahours' Beobachtungen für den Siedepunkt 162° C. interpolirten Dichte 3,8 die Werthe:

$$\eta' = 0{,}000\,149 \quad \text{und} \quad 0{,}000\,150.$$

Ist diese Abweichung auch etwas kleiner als die bei der Essigsäure gefundene, so gehen doch auch hier die Grenzen, innerhalb welcher der wirkliche Werth des Reibungscoëfficienten liegen muss, noch ziemlich weit aus einander.

In Tabelle VI sind die für die sechs untersuchten Säuren berechneten Werthe von $\eta . 10^6$ zusammengestellt.

Tabelle VI.

n	Nr.	p_o	θ	$\eta . 10^6$	$\eta' . 10^6$
1			Ameisensäure.		
	48	75,77	99,8	114	—
	47	76,08	100,0	111	—
2			Essigsäure.		
	50	75,94	119,1	109	167
	49	76,00	„	104	159
3			Propionsäure.		
	51	75,91	139,7	119	—
	52	76,19	139,8	116	—
4			Normale Buttersäure.		
	69	76,03	161,6	129	149
	70	76,23	161,7	130	150

1) Cahours, Compt. rend. **19.** p. 771. 1845. Lieb. Ann. **56.** p. 176. 1845.

n	Nr.	p_o	ϑ	$\eta \cdot 10^6$	$\eta' \cdot 10^6$
4			Isobuttersäure.		
	68	75.99	151,9	121	—
	67	76,03	152,1	122	—
5			Valeriansäure.		
	71	75,30	174,3	135	—
	72	76,16	174,6	137	—
0			Wasser.		
	73	75,86	99,95	132	—

Die genauen Werthe der Reibungsconstanten lassen sich aus den Beobachtungen nicht mit Sicherheit ableiten. Doch geht so viel aus denselben hervor, dass die Constanten der Säuren nicht grösser sein können als die der ihnen isomeren Ester, wahrscheinlich aber etwas, jedoch nicht viel kleiner sind als diese.

Wenn auch die unbedingte Gültigkeit der von der kinetischen Gastheorie entwickelten Formeln für die von uns untersuchten Dämpfe keineswegs feststeht, so haben wir es doch der Mühe werth erachtet, Querschnitte und Volumina der Theilchen in bekannter Weise zu berechnen.

Bezeichnet q den Querschnitt einer Molekel, N die Anzahl der in 1 ccm des Dampfes enthaltenen Molekeln, L die mittlere Weglänge einer solchen, so ist[1]):

$$N \cdot q = \frac{1}{4\sqrt{2} \cdot L}.$$

Zur Berechnung der Weglänge L haben wir die Beziehungen[2]):

$$\eta = 0{,}318 \cdot N \cdot \mathfrak{M} \cdot \Omega \cdot L;$$

$$L = \frac{\eta}{0{,}318 \cdot N \cdot \mathfrak{M} \cdot \Omega}, \qquad p = \frac{\pi}{8} \cdot N \cdot \mathfrak{M} \cdot \Omega^2, \qquad \Omega = \sqrt{\frac{8 \cdot p}{\pi N \mathfrak{M}}},$$

wo $\mathfrak{M}$ das absolute Moleculargewicht, $N \cdot \mathfrak{M}$ daher das Gewicht von 1 ccm Dampf in Grammen, p den Druck in absolutem Maasse und Ω den Mittelwerth der geradlinig fortschreitenden Geschwindigkeit bezeichnet. Die üblichen Einheiten sind Centimeter, Zeitsecunden und die Dichte des

1) S. O. E. Meyer, Die kinetische Theorie der Gase. § 93 u. 94. p. 205 ff.

2) Ibid. § 69, p. 138 u. 139; § 23. p. 43.

Digitized by Google

Wassers. Zu diesen Berechnungen haben wir nur die unter dem Drucke einer Atmosphäre ausgeführten Beobachtungen der Tabelle II benutzt. Die aus denselben berechneten Werthe sind in der in Tabelle II und IV eingehaltenen Reihenfolge in den Tabellen VII, VIII und IX zusammengestellt.

Tabelle VII.

Moleculargeschwindigkeit für die Temperatur θ des Siedepunktes unter dem Drucke von 76 cm.

$$\Omega = \left[\frac{8}{\pi} \cdot \frac{980{,}8 \,.\, 13{,}596 \,.\, 28{,}87 \,.\, 76 \,.\, (1 + \alpha' \theta)\left(1 + \alpha\,(\theta + 20)\right)}{\mathfrak{M}\ 0.001\,293 \,.\, \left(1 + \alpha'\,(\theta + 20)\right)}\right]^{\frac{1}{2}}$$

Ω in cm	Methyl	Aethyl	Propyl	Isobutyl	Amyl
Ameisensaures	32680	30490	29090	27640	26820
Essigsaures . .	30640	28930	27680	26580	—
Propionsaures .	29040	27680	26750	25770	25180
N. buttersaures	27830	26700	25960	25070	24550
Isobuttersaures	27440	26370	25710	24770	24280
Valeriansaures	26720	25690	25050	24810	—

Tabelle VIII.

Mittlere Weglänge bei θ und p_o.

$$L = \frac{\eta \,.\, 28{,}87 \,.\, 76 \,.\, (1 + \alpha' \theta)\left(1 + \alpha\,(\theta + 20)\right)}{0{,}318 \,.\, \Omega \,.\, \mathfrak{M} \,.\, 0{,}001\,293 \,.\, p_o\,\left(1 + \alpha'\,(\theta + 20)\right)}.$$

$L \,.\, 10^{10}$ in cm	Methyl	Aethyl	Propyl	Isobutyl	Amyl
Ameisensaures .	— 7041	5740 5827	5618 5631	5769 5843	5243 5269
Essigsaures . . .	5841 5680	5467 5495	5438 5390	5026 5026	— —
Propionsaures .	5438 5439	5208 5203	4996 5036	5084 5139 5188	4820 4909
N. buttersaures	5383 5385	5220 5221	5112 5243	5215 5018	4617 4646
Isobuttersaures	5081 5071	4886 4762	4785 4800	4789 4748	4596 4624
Valeriansaures	5305 5250	5172 5207	5059 4893 5275	4635 4677	— —

Tabelle IX.

Gesammtquerschnitt aller bei θ und p_o in 1 ccm enthaltenen Molekeln in Quadratcentimetern.

$$Q = N.q = \frac{1}{4\sqrt{2}\,L}.$$

Q in qcm	Methyl	Aethyl	Propyl	Isobutyl	Amyl
Ameisensaures .	25110	30790 30330	31470 31400	30640 30250	33720 33550
Essigsaures . . .	30260 30260	32330 32170	32510 32800	35170 35180	— —
Propionsaures .	31050 32500	33940 33970	35380 35100	34770 34400 34070	36680 36010
N. buttersaures	32840 32830	33870 33860	34580 33720	33900 35230	38290 38050
Isobuttersaures	34790 34860	36180 37110	36950 36830	36910 37230	38460 38230
Valeriansaures .	33320 33670	34180 33950	34940 36130 33510	39940 37800	— —

Der Inhalt der Tabelle IX, in Worten ausgedrückt, lautet: Die sämmtlichen Theilchen, welche in je 1 ccm der bei den Siedepunkten unter dem Drucke einer Atmosphäre gesättigten Dämpfe enthalten sind, würden, dicht aneinander in einer Fläche ausgebreitet, einen Raum von $2^1/_2$ bis 4 qm bedecken. Dieser Raum beträgt im Durchschnitt für:

$n = 2$	3	4	5	6	7	8	9
$Q = 2{,}5$	3,0	3,2	3,3	3,4	3,5	3,6	3,8 qm,

also eine ziemlich regelmässig mit dem Moleculargewichte wachsende Grösse. Dieselbe ist kein unmittelbares Maass für den Querschnitt der einzelnen Molekeln; denn der Werth von N, die Anzahl der in 1 ccm enthaltenen Theilchen ist mit der Temperatur, also dem Siedepunkte, veränderlich. Die Unterschiede in den Werthen von q, dem Querschnitte der einzelnen Molekeln, sind grösser als die von Q, dem Gesammtquerschnitte.

Wir haben aus unseren Beobachtungen auch die Molecularvolumina der Ester in derselben Weise berechnet, in

welcher einer von uns früher diese Grösse für die von Th. Graham untersuchten Stoffe aus dessen Beobachtungen ableitete.[1]) Aus der Beziehung:

$$V = \tfrac{1}{6}\sqrt{\frac{1}{\pi}\left(\frac{\mathfrak{M}\,\Omega}{\eta}\right)^3},$$

in welcher V den von der Molekel $\mathfrak{M}$, oder vielmehr ihrer Wirkungssphäre erfüllten Raum bezeichnet, folgt für zwei verschiedene Gase oder Dämpfe:

$$\frac{V_1}{V_2} = \sqrt[4]{\left(\frac{\mathfrak{M}_1 \cdot (1+\alpha\,\theta_1)}{\mathfrak{M}_2 \cdot (1+\alpha\,\theta_2)}\right)^3} \cdot \sqrt[2]{\left(\frac{\eta_2}{\eta_1}\right)^3}.$$

Setzen wir hier wieder, wie früher, die für Schwefligsäureanhydrid gefundenen Werthe ein:

$$V_2 = 43{,}9, \qquad \mathfrak{M}_2 = SO_2 = 63{,}90, \qquad \theta_2 = 15{,}8^\circ,$$
$$\eta_i = 0{,}000\,138, \qquad \alpha' = 0{,}004,$$

so erhalten wir:

$$V = 0{,}000\,003\,00 \cdot \left(\frac{\mathfrak{M}\,(1+\alpha'\theta)}{\eta^2}\right)^{\frac{3}{4}},$$

und daraus die in Tabelle X zusammengestellten Werthe des Molecularvolumens. Diese Berechnung desselben ist nicht streng, denn der Werth von V_2 ist aus den Beobachtungen von Andreeff für den Siedepunkt -8° C. interpolirt, während der von η bei $+15{,}8^\circ$ C. bestimmt wurde. Macht man die höchst wahrscheinliche Annahme, die Reibungsconstante der schwefligen Säure sei, wie die des ungefähr gleich flüchtigen Chloräthyles, der absoluten Temperatur proportional veränderlich, so ergibt sich:

$$V_2 = 43{,}9, \quad \mathfrak{M} = 63{,}9, \quad \theta = -8^\circ, \quad \eta = 0{,}000\,127,$$

und daraus die Constante im Ausdrucke für V:

$$0{,}000\,002\,81 \quad \text{statt} \quad 0{,}000\,003\,00.$$

Demnach würden sich die Zahlen der Tabelle X um ungefähr 6% ihres Werthes verkleinern. Da es uns aber auf die absoluten Werthe derselben nicht ankommt, so haben wir die früher benutzte Einheit einstweilen beibehalten.

---

1) Lothar Meyer, Lieb. Ann., Suppl.-Bd. **5**. p. 134. 1865; Wied. Ann. 7. p. 531. 1879.

Zur bequemeren Vergleichung sind die nach der Kopp'schen Regel für den tropfbaren Zustand berechneten Molecularvolumina in Klammern beigefügt, welche, wie später mitzutheilende, von Hrn. Emil Elsässer angestellte Beobachtungen zeigen, von den wirklichen nicht erheblich abweichen.

Tabelle X.

Molecularvolumina.

$$V = 3 \,.\, 10^{-6} \,.\, \left(\mathfrak{M}(1 + \alpha\theta)\right)^{\frac{3}{4}} \,.\, \left(\frac{1}{\eta}\right)^{\frac{3}{4}}.$$

	Methyl	Aethyl	Propyl	Isobutyl	Amyl
Ameisensaures.	30,2 — (64)	45,0 45,9 (86)	53,7 53,5 (108)	55,5 54,5 (130)	71,1 70,8 (152)
Essigsaures . .	45,5 47,3 (86)	56,9 56,5 (108)	62,0 61,2 (130)	73,8 74,2 (152)	— — (174)
Propionsaures .	56,7 56,1 (108)	64,9 64,9 (130)	75,1 75,9 (152)	78,5 76,4 77,4 (174)	90,6 93,1 (196)
N. buttersaures	61,2 60,8 (130)	68,3 68,6 (152)	74,2 77,0 (174)	83,3 78,7 (196)	100,4 101,3 (218)
Isobuttersaures	65,5 65,3 (130)	77,5 74,7 (152)	85,7 85,0 (174)	89,4 90,4 (196)	101,6 102,5 (218)
Valeriansaures	67,7 68,7 (152)	76,3 76,0 (174)	79,9 83,2 89,5 (196)	100,2 112,6 (218)	— — (240)

Wie man sieht, sind die aus der Reibung hergeleiteten Zahlen ungefähr halb so gross wie die nach Kopp's Regel berechneten. Sie stehen also unter sich angenähert in dem gleichen Verhältnisse wie die Molecularvolumina im tropfbaren Zustande. In Tabelle XI sind die Quotienten beider Grössen übersichtlich zusammengestellt.

Digitized by Google

Tabelle XI.

	Methyl	Aethyl	Propyl	Isobutyl	Amyl
Ameisensaures	0,47 —	0,52 0,53	0,50 0,50	0,43 0,42	0,47 0,47
Essigsaures . .	0,53 0,55	0,53 0,52	0,48 0,47	0,49 0,49	— —
Propionsaures .	0,53 0,52	0,50 0,50	0,49 0,50	0,45 0,44 0,44	0,46 0,47
N. buttersaures	0,47 0,47	0,45 0,45	0,43 0,44	0,43 0,40	0,46 0,46
Isobuttersaures	0,50 0,50	0,51 0,49	0,49 0,49	0,46 0,46	0,47 0,47
Valeriansaures	0,45 0,45	0,44 0,44	0,41 0,42 0,46	0,46 0,52	— —

Der Mittelwerth aller dieser Zahlen wäre 0,47, oder, wenn wir die Einheit, wie oben angegeben, etwas kleiner annehmen, 0,44. Es kommt aber auf den absoluten Werth dieses Verhältnisses nicht an, zumal die Einheit willkürlich ist, und die Volumina in tropfbarem Zustande zwar angenähert, aber nicht genau der Kopp'schen Regel entsprechen.

Die Zahlen der Tabelle XI zeigen aber, dass dieselbe Beziehung, welche einer von uns aus Graham's Transpirationsbeobachtungen ableitete, wie für Gase so auch für Dämpfe nahe dem Maximum ihrer Sättigung Geltung hat Jedoch erscheinen zunächst beide Gruppen von Stoffen nur jede unter sich vergleichbar, nicht aber die eine mit der anderen.

Ob nun alle Dämpfe bei den Siedepunkten vollkommen vergleichbar sein werden, ist zur Zeit nicht zu entscheiden. Für das Benzol fanden wir das Volumen aus der Reibung V_R und das nach der Kopp'schen Regel berechnete V_K:

$$V_R : V_K = 56{,}4 : 99 = 0{,}57,$$

also ähnlich dem für die Ester geltenden Verhältnisse.

Auf die feineren Unterschiede zwischen den einzelnen gefundenen Werthen werden wir für jetzt noch nicht eingehen.

Chem. Hauptlabor. d. Univ. Tübingen.

II. *Ueber die specifische Wärme des Chlor-, des Brom- und des Jodgases; von Karl Strecker.*

Das Verhältniss der specifischen Wärme eines Gases bei constantem Druck zu derjenigen bei constantem Volumen:

$$\frac{c_p}{c_v} = k$$

hat für die Gastheorie dadurch eine Bedeutung gewonnen, dass Clausius zeigte, wie man aus k das Verhältniss der totalen im Gase vorhandenen Energie H zu der kinetischen Energie K der fortschreitenden Bewegung seiner Molecüle berechnen kann. Die zwischen den genannten Grössen stattfindende Beziehung drückt sich aus durch die Gleichung:

$$\frac{K}{H} = \tfrac{2}{3}.(k-1).$$

Die Erfahrung hat gezeigt[1]), dass für ein Gas, welches nur ein einziges Atom im Molecül enthält, das Quecksilbergas, der Werth von k gleich $1\frac{2}{3}$ ist; hierdurch wird $K/H = 1$, $H = K$, d. h. die Energie des Quecksilbergasmolecüls ist in thermischer Hinsicht nur Energie der fortschreitenden Bewegung.

Für die Gase Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff, Kohlenoxyd, Stickoxyd, Gase, deren Molecüle aus zwei Atomen bestehen, ergibt sich übereinstimmend, insofern sie bei Dichten untersucht sind, bei welchen sie dem Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetze folgen, der Werth von k zu nahe 1,40; es ist also für diese Gase das Verhältniss der Energie der fortschreitenden Bewegung der Molecüle zur totalen Energie, H/K, nahe gleich 0,6.

Für diejenigen Gase, welche im Molecül mehr als zwei Atome enthalten, ist k kleiner als 1,4, mithin K/H kleiner als 0,6; während nun für die genannten zweiatomigen Gase der Werth von k sich mit der Temperatur nicht merklich ändert, nimmt er bei Gasen, deren Molecül aus mehr als

1) Kundt u. Warburg, Pogg. Ann. **157.** p. 353. 1876.

zwei Atomen besteht, mit wachsender Temperatur beträchtlich ab, woraus sich ergibt, dass für solche Gase auch das Verhältniss der Energie der fortschreitenden Bewegung der Molecüle zur totalen Energie einen von der Temperatur abhängigen, und zwar mit wachsender Temperatur abnehmenden Werth hat.

Ausser den oben genannten kennen wir nun noch einige andere wenig oder nicht untersuchte zweiatomige Gase, nämlich von einfachen Gasen Chlor, Brom und Jod, von zusammengesetzten die Verbindungen dieser Elemente und des Fluors mit Wasserstoff, sowie einige Verbindungen der Halogene unter sich. Es ist wichtig zu wissen, ob auch für diese Gase $k = 1{,}40$ ist, d. h. ob für alle zweiatomigen Gase das Verhältniss der Energie der fortschreitenden Bewegung der Molecüle zur totalen Energie das gleiche ist.

Von den Gasen Chlor, Brom und Jod und ihren gasförmigen Verbindungen, deren Molecüle aus zwei Atomen bestehen, ist nur für Chlorwasserstoff k direct bestimmt[1]) und nahe $= 1{,}40$ gefunden worden. Für Chlor nnd Brom lässt sich das Verhältniss $k = c_p/c_v$ aus den Regnault'schen Zahlen[2]) für die specifische Wärme bei constantem Druck, c_p, berechnen nach der von Clausius aufgestellten Gleichung[3]):

$$c_p = c_v + \frac{R}{E},$$

worin $R = p_0 v_0/273$, E das mechanische Wärmeäquivalent ist. Daraus erhalten wir:

$$k = \frac{1}{1 - \frac{R}{E \cdot c_p}}.$$

Setzt man hier die von Regnault gefundenen Werthe von c_p für Chlor und Brom ein, so erhält man für diese beiden Gase $k = 1{,}29$.

---

1) Masson, Ann. de chim. et de phys. (3) **53.** p. 257. 1858.

2) Regnault, Mém. de l'acad. des scienc. de l'inst. imp. de France. **26.** p. 149. 197. 1862.

3) Clausius, Mechanische Wärmetheorie. 2. Aufl. 1. Bd. Abschn. II, Formel (18).

Da indess diese Berechnung von k aus c_p nur für solche Gase streng gilt, welche dem vollkommenen Gaszustande sehr nahe sind, eine Voraussetzung, welche möglicherweise bei Chlor und Brom nicht für das ganze Temperaturintervall, über welches sich die Regnault'schen Beobachtungen erstrecken, erfüllt ist, so scheint eine directe Bestimmung von k für diese beiden Gase wünschenswerth.

Noch nach einer anderen Richtung bietet die Bestimmung von k für die verschiedenen Gase, besonders die zweiatomigen, ein Interesse.

Zuerst Maxwell[1]) und nach ihm Boltzmann[2]) haben versucht, k aus Zahl und Anordnung der das Gasmolecül bildenden Atome theoretisch abzuleiten, indem sie bestimmte Annahmen machten über die Art, wie sich die zu einem Molecül verbundenen Atome um ihren gemeinsamen Schwerpunkt bewegen können. Fasst man das Molecül als ein Punktsystem auf, so ist die absolute Lage aller Theile desselben im Raume bestimmt durch eine Anzahl von n unabhängigen Variabeln, von denen sich drei auf die absolute Lage des Schwerpunktes des Molecüls, die übrigen auf die relative Lage der Atome gegen jenen beziehen. Aus dieser Zahl n lässt sich der Werth von k ableiten; die beiden Formeln, welche die genannten Autoren finden, kann man als eine einzige schreiben in der Gestalt:

$$k = 1 + \frac{2}{n + e}.$$

Die Grösse e ist ein Maass für die Wärme, welche zur Leistung innerer Arbeit derjenigen Kräfte verbraucht wird, welche die Bestandtheile des Molecüls zusammenhalten. Nun macht Maxwell die Annahme, die Atome seien im Molecül durchaus frei beweglich, sodass $n = 3a$ wird, wenn a die Anzahl der im Molecül enthaltenen Atome bedeutet; Boltzmann dagegen betrachtet das Molecül als starres Punktsystem; dann wird n für einatomige Gase $= 3$, für zweiatomige $= 5$, für drei- und mehratomige je nach der Anord-

1) Maxwell, Journ. of the Chem. Soc. (2). **18.** p. 493. 1875.
2) Boltzmann, Wien. Ber. **74.** II. Abth. p. 553. 1876.

nung der Atome im Molecül $= 5$ oder $= 6$, und, da die den Zusammenhalt des Molecüls bewirkenden Kräfte keine Arbeit leisten, $e = 0$.

Wir haben nun für k die Formeln:

$$\text{Maxwell:} \quad k = 1 + \frac{2}{3a + e}, \qquad a = 1, 2, 3, \ldots.$$

$$\text{Boltzmann:} \quad k = 1 + \frac{2}{n}, \qquad n = 3, 5, 6.$$

Für einatomige Gase wird auch in der Maxwell'schen Formel $e = 0$; die Werthe, welche e für mehratomige Gase hat, hängen von dem Gesetze der Kräfte ab, welche die Atome im Molecül zusammenhalten.

Demnach ist:

	nach Maxwell		nach Boltzmann	
	k	$\frac{K}{H}$	k	$\frac{K}{H}$
für einatomige Gase .	1,66..	1	1,66..	1
„ zweiatomige „ .	$\lessgtr$1,33..	$\lessgtr \frac{1}{2}$	1,40..	$\frac{2}{5}$
„ dreiatomige „ .	$\lessgtr$1,22..	$\lessgtr \frac{1}{3}$	1,40 1,33	$\frac{2}{7}$ $\frac{1}{4}$

Die für die zweiatomigen Gase Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff, Kohlenoxyd, Stickoxyd, Chlorwasserstoff direct experimentell gefundenen Zahlen für k stimmen also mit dem Werthe überein, der sich aus der Boltzmann'schen Annahme berechnet, während bei Chlor und Brom, unter Voraussetzung der Zulässigkeit der Berechnung von k aus c_p für diese Gase, der Maxwell'sche Werth $k \gtrless 1{,}33..$ erfüllt ist.

Es ist demnach auch für die theoretische Berechnung von k aus Zahl und Anordnung der das Gasmolecül bildenden Atome wichtig, zu untersuchen, ob für alle zweiatomigen Gase k denselben Werth habe.

Auf Anregung des Hrn. Prof. Kundt habe ich es daher unternommen, für Chlor, Brom und das ihnen in so vielen Beziehungen nahestehende Jod das Verhältniss der beiden specifischen Wärmen zu bestimmen.

Versuchsmethode.

Bei der vorliegenden Untersuchung benutzte ich die Kundt'sche Methode der Staubfiguren in der Weise, wie dieselbe von den Herren Kundt und Warburg angewandt wurde[1]); diese besteht darin, die Wellenlänge eines und desselben Tones in Luft und dem zu untersuchenden Gase zu messen; wenn für die beiden letzteren Temperatur und Dichte bekannt sind, so hat man für die Verhältnisse k für Luft und das betreffende Gas die Gleichung:

$$\frac{k'}{k} = \left(\frac{l'}{l}\right)^2 \cdot \frac{\tau}{\tau'} \cdot \frac{d'}{d}$$

l und l' die Wellenlängen desselben Tones in Luft und dem zu untersuchenden Gase,

τ und τ' die absoluten Temperaturen nach dem Luftthermometer,

d und d' die specifischen Gewichte der Gase bei 0^0 und 760 mm Druck. Die accentuirten Buchstaben sollen sich immer auf das zu untersuchende Gas beziehen.

1. Durch das Experiment wird ermittelt:

$$\left(\frac{l'}{l}\right)^2 \cdot \frac{\tau}{\tau'} \cdot \frac{1}{d},$$

wobei d die vom Feuchtigkeitsgehalte beeinflusste Dichte der Luft ist.

Zur Bestimmung des Verhältnisses der Wellenlängen desselben Tones in Luft und dem zu untersuchenden Gase dient folgender Apparat, der in Pogg. Ann. **157.** Taf. VI, Fig. 1 abgebildet ist.

Zwei ungleich weite Glasröhren von je 1 m Länge, ac und cb sind bei c so aneinander geschmolzen, dass eine Zwischenwand bleibt. Das Rohr cb ist 3 cm weit; es dient zur Aufnahme des zu untersuchenden Gases; ich will es kurz Gasrohr nennen. Ein etwas engeres Rohr, welches das zur Erzeugung der Staubfiguren dienende Pulver enthält, liegt, die Wand des Gasrohres nur bei f und e berührend, lose in letzterem; dieses innere Rohr hat den Zweck, die entstehenden Staubfiguren dem störenden Einflusse der

1) Kundt u. Warburg, Pogg. Ann. **157.** p. 353. 1876.

Schwingungen des Glases zu entziehen.[1]) Als Pulver für die Bildung der Staubfiguren benutzte ich Kieselsäure, die aus kieselsaurem Natrium mit Salzsäure gefällt, sorgfältig gewaschen und getrocknet und fein gepulvert war; ehe sie in den Apparat gebracht wurde, glühte ich sie längere Zeit in einem Platintiegel.

Das offene Ende des Gasrohres wird bei *b* möglichst dicht am eingelegten Rohr zugeschmolzen. Bei *h* trägt das Gasrohr einen seitlichen Fortsatz, der zum Entfernen der Luft und bei Untersuchung von Körpern, die bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig sind, zum Einlassen des Gases dient. Das offene Ende der Röhre *ac* wird bei *a* kugelförmig aufgeblasen und zugeschmolzen. Die Methoden der Füllung der Apparate mit den zu untersuchenden Gasen werden weiter unten erläutert werden.

Zur Erzeugung der Staubfiguren wird der Apparat in $^1/_6$ seiner ganzen Länge (etwa 30 cm) vom Ende *a* fest eingeklemmt, in der Mitte und in $^1/_6$ seiner Länge vom Ende *b* unterstützt und an dem engeren Rohre zwischen *d* und *c* mit einem feuchten Tuche angerieben; er gibt dann seinen dritten Longitudinalton, der in dem eingeschlossenen Gase stehende Wellen und Staubfiguren hervorbringt. Während des Anreibens und Tönens ragt das aufgeblasene Ende *a* des Apparates in eine etwa 1,5 m lange weite Glasröhre, deren anderes Ende durch einen Stopfen verschlossen ist, und welche etwas Lycopodium enthält; infolge dieser Anordnung wirkt der erzeugte Ton zu gleicher Zeit auf die Luft und das eingeschlossene Gas, und bringt in dem Gasrohre und der einerseits offenen Luftröhre die derselben Schwingungszahl zugehörigen Figuren hervor.

Die entstandenen Wellen werden mit dem Comparator gemessen; eine Reduction auf richtiges Metermaass tritt nicht ein, da nur das Verhältniss der Wellenlängen gesucht wird.

Die Temperaturen der Gase wurden bis 100° mit gewöhnlichen Quecksilberthermometern gemessen, deren feste

1) Kundt u. Warburg, a. a. O. p. 358.

Punkte mehrfach bestimmt waren. Bei Chlor und Brom erhält man Figuren bei Zimmertemperatur und bei 100° im Dampfe des siedenden Wassers; bei Jod ist es mir nicht gelungen, schon bei 100° Figuren zu erzeugen.

Um Versuche bei höherer Temperatur als 100° anzustellen, legte ich den Apparat mit der das Gasrohr enthaltenden Hälfte in ein Luftbad, das schon von den Herren Kundt und Warburg zur Bestimmung der specifischen Wärme des Quecksilberdampfes benutzt worden war und in der betreffenden Abhandlung beschrieben ist.[1]) Es bestand aus drei ineinander gesetzten Kästen aus Eisenblech mit Deckeln; über das Ganze ging ein eiserner Ueberwurf, der in Ketten von der Zimmerdecke hing und auf- und niedergezogen werden konnte. Dieses Luftbad konnte durch eine Reihe von 50 Bunsen'schen Brennern geheizt werden; die Temperatur wurde mit dem Jolly'schen[2]) Lufthermometer bestimmt, dessen kugelförmiges Gefäss durch eine lange Glasröhre ersetzt war; dieselbe befand sich während der Versuche möglichst nahe beim Gasrohre des Apparates.

Die Feuchtigkeit der Luft wurde mit einem Procenthygrometer nach Koppe bestimmt, welches von Hottinger und Co. in Zürich angefertigt war. Dasselbe gestattete, vermittelst Ablesung einer Scala und eines Thermometers und durch eine beigefügte graphische Tabelle direct die absolute Feuchtigkeit zu bestimmen. Aus der letzteren erhält man die Dichte der Luft nach folgender Formel: Sind bei t^0 in 1 cbm Luft n gr Wasserdampf enthalten, so ist:

$$d = 1 - \frac{1 - 0{,}623}{1293 \,.\, 0{,}623} \cdot n\,(1 + \alpha t).$$

2. Die Grössen k und d' nehme ich als gegeben an. Für k setze ich den von Röntgen gefundenen Werth[3]):

$$k \text{ für Luft} = 1{,}4053.$$

Für die Dichten der Gase Chlor, Brom und Jod nehme

1) Kundt u. Warburg, Pogg. Ann. **157.** p. 358. 1876, vgl. auch die Figur in Tafel VI desselben Bandes.

2) Jolly, Pogg. Ann. Jubelbd. p. 82. 1874.

3) Röntgen, Pogg. Ann. **148.** p. 580. 1873.

ich die experimentell bestimmten Werthe; diese unterscheiden sich wenig von den nach der Formel:

$$d = \frac{m}{28{,}87}$$

aus den Stas'schen Atomgewichten ($H = 1$) berechneten, welche ich zum Vergleiche beisetze.

	Dichte	
	beobachtet	berechnet
Chlor . . .	2,4502 [1])	2,4503
Brom . . .	5,54 [2])	5,5250
Jod	8,716 [3])	8,7657

Ausführung der Versuche. Berechnung und Fehlerquellen.

Ich unterziehe die einzelnen Theile der durch das Experiment zu bestimmenden Grösse:

$$\left(\frac{l'}{l}\right)^2 \cdot \frac{\tau}{\tau'} \cdot \frac{1}{d}$$

nacheinander der Betrachtung.

1. Das Verhältniss der Wellenlängen wird aus einer sehr grossen Zahl von gemessenen Figuren ermittelt, nach der von Kundt angegebenen Formel [4]):

$$l = \frac{1.2.3}{n(n+1)(n+2)} \cdot [n.(A_n - A_0) + (n-2)(A_{n-1} - A_1) + \ldots],$$

worin n die Anzahl der gemessenen Figuren, A die Einstellungen am Comparator sind. Bei jedem Versuche wurden die gebildeten Figurenreihen zwei- bis dreimal, auch viermal, durchgemessen.

Die Figuren im Luftwellenrohr konnten immer mit grosser Schärfe erzeugt werden; nicht so leicht gelang dies bei den Figuren im Gasrohre, besonders wenn letzteres durch den Heizkasten verdeckt war. Dazu kommt, dass Chlor, Brom und Jod in höherer Temperatur das Glas angreifen; es ist dann nur mit besonderen Beleuchtungsmassregeln im durchfallenden Lichte möglich, die Figuren zu sehen.

1) E. Ludwig, Chem. Ber. **1.** p. 232. 1868.
2) Mitscherlich, Pogg. Ann. **29.** p. 217. 1833.
3) Dumas, Ann. de chim. et de phys. (2) **33.** p. 346. 1826.
4) Kundt, Pogg. Ann. **135.** p. 359. 1868.

Es bildet sich auf der Oberfläche des Glases ein dünner Ueberzug, der wie eine milchige Trübung des Glases aussieht und wie ein Schleier die Beobachtung der gebildeten Figuren im auffallenden Lichte verhindert; derselbe besteht aus Chlor-, resp. Brom- und Jodnatrium und Kieselsäureanhydrid, während aus dem Glase Sauerstoff frei wird. Die Menge des letzteren ist nicht mit Sicherheit zu bestimmen; da indess, wie der Augenschein lehrte, die Menge des gebildeten Chlor-, Brom- und Jodnatriums und damit die des freigewordenen Sauerstoffs sehr gering waren, so verschwindet der Einfluss dieser Fehlerquelle um so mehr, als der durch die kleinere Gasdichte bedingte Fehler durch das grössere k des beigemengten Sauerstoffs theilweise compensirt wird.

Trotz der Schwierigkeit der Beobachtung war auch bei den im Gasrohre gebildeten Figuren die Unsicherheit der Messung eine sehr geringe; die aus den Wiederholungen der Messung einer Figurenreihe einzeln berechneten Werthe differirten um 0,1 bis 0,3 Proc.

Bei Versuchen in hoher Temperatur tritt eine Correction der Wellenlänge ein; da das Glas, welches die gebildeten Figuren trägt, sich bei der Abkühlung zusammenzieht, so muss die am Comparator gemessene Wellenlänge um den Betrag, den sie durch die Zusammenziehung des Glases verloren, vergrössert werden.[1])

2. Die Temperatur im Luftrohr wurde durch zwei Queck-

---

1) Diese Temperaturcorrection ist bis jetzt bei allen ähnlichen Untersuchungen vernachlässigt worden.

Der von Kundt und Warburg gefundene Werth von k für Quecksilbergas ist wegen der Ausdehnung des Glases um etwa 0,5 % zu vergrössern, was indess die Uebereinstimmung desselben mit der Theorie nicht beeinträchtigen kann.

Wüllner (Wied. Ann. 4. p. 330. 1878) findet eine Abnahme des Werthes von k für atmosphärische Luft; seine Versuche ergeben ihm:

bei 0° $k = 1{,}40526$, bei 100° $k = 1{,}40289$.

Die beobachtete Differenz beträgt 0,17 %. Wie man sich leicht überzeugen kann, gibt eine Vernachlässigung der Ausdehnung des Glases für 100° in k einen Fehler von:

$$2 \,.\, 100 \,.\, 0{,}000\,008\,5 \,.\, 100\,\% = 0{,}17\,\%,$$

d. i. zufällig genau die von Wüllner gefundene Differenz.

silberthermometer bestimmt, die theils in das Rohr selbst, theils in dessen unmittelbare Nähe gelegt waren; bei Versuchen in sehr hoher Temperatur war das Luftrohr durch einen Schirm vor directer Bestrahlung durch den Heizkasten geschützt. Die beiden Thermometer differirten meist um $^1/_2$ bis 1°, selten mehr; aus ihren Angaben wurde das Mittel genommen. Auf gleiche Weise bestimmte ich in Versuchen bei Zimmertemperatur die Temperatur des Gasrohrs.

Die Erwärmung auf 100° wurde im Dampfe des siedenden Wassers vorgenommen; bei Versuch 12, 13 und 14 (Chlor) hatte ich den Apparat mit der Hälfte *bc* in ein Glasrohr gebracht, durch welches ein starker Dampfstrom ging; an beiden Enden befanden sich Quecksilberthermometer. Ich hatte hier den Vortheil, das Gasrohr beobachten zu können. Bei den Versuchen 30 bis 33 (Brom) war letzteres nicht wohl möglich, da der Bromdampf bei 100° nicht mehr durchsichtig genug ist; auch war es bequemer, ein doppelwandiges Rohr aus Zinkblech anzuwenden; in dieses führte ich ebenfalls ein Thermometer ein, an dem ich die Temperatur des Dampfes ablas. Ich liess bei jedem Versuche den Dampfstrom längere Zeit, 20 Minuten, häufig noch länger, durch die Heizvorrichtung gehen; die aufgestellten Thermometer zeigten rasch und ohne spätere Schwankung die Temperatur des Dampfes an, meist 0,2° höher als dem Barometerstand entsprechend, jedenfalls wegen des in der Dampfleitung herrschenden Ueberdruckes.

Der oben beschriebene Heizkasten diente zu Versuchen bei höherer Temperatur. An beiden Enden desselben waren Quecksilberthermometer eingeführt, nach deren Angaben ich die zum Heizen des Luftbades dienenden Flammen regulirte. Eine Vergleichung beider Thermometer miteinander ergab, dass sie mit genügender Genauigkeit übereinstimmten.

Mit dem Luftthermometer bestimmte ich die zur Berechnung der Versuche verwandte Temperatur. Das gewöhnlich gebrauchte kugelförmige Gefäss des Jolly'schen Luftthermometers war durch eine Glasröhre ersetzt, die etwa so lang war, als der das Gas enthaltende Theil *bc* des Apparates. Dadurch war es möglich, durch das Thermometer

direct das Mittel der im Gasrohre herrschenden Temperaperaturen, die nur um geringe Beträge differiren konnten, zu erhalten, indem das Gefäss des Thermometers dem Gasrohre parallel und ganz nahe bei demselben lag. Zugleich konnte man in dieser Form dem Volumen des Thermometers eine solche Grösse geben, dass der ausserhalb des geheizten Raumes befindliche Theil einen sehr geringen Betrag des ganzen Volumens ausmachte. Die beiden Lufttthermometer, die ich benutzte, besassen folgende Dimensionen:

	I	II	
Ganzes Volumen $V =$	237	500	ccm
Volumen ausserhalb des Heizraumes $v =$.	1,9	1,4	„
Verhältniss $v/V =$	0,008	0,0028	„
Querschnitt des weiten Theiles	3,4	6,9	qcm
„ der engen Röhre	0,023	0,021	„

Das erste dieser Thermometer diente bei den Versuchen mit Chlor; ich hatte es wiederholt ausgepumpt und wieder mit trockener Luft gefüllt. Zu den Versuchen mit Jod und Brom fertigte ich mir ein neues Thermometer an, bei dem ich besonders darauf achtete, das Verhältniss v/V möglichst zu verkleinern. Zugleich wollte ich die geringe Unsicherheit vermeiden, die durch Unkenntniss des cubischen Ausdehnungscoëfficienten des Thermometergefässes entsteht. Bei dem ersten Thermometer konnte ich diesen Coëfficienten nicht bestimmen; ich habe für denselben einen angenäherten Werth 0,000 026 angenommen. Bei dem zweiten Thermometer verfuhr ich folgendermassen.

Ich schnitt von der Röhre, aus der das Thermometergefäss verfertigt wurde, ein Stück ab, schmolz es am einen Ende zu, sodass es einen Boden von gleicher Dicke wie die Wand der Röhre hatte, und zog es am anderen Ende zu einer Spitze aus; in der Länge von 10 cm war dieses Gefäss unverändert die Röhre geblieben, nur an Boden und Spitze war es umgeschmolzen; ich durfte also erwarten, einen richtigen Werth für den Ausdehnungscoëfficienten des Thermometers zu erhalten. Bei dem bedeutenden Volumen der verfertigten Flasche genügte eine Bestimmung durch Aus-

wiegen mit Wasser von 0 und 100°; als Mittel aus vier Versuchen erhielt ich:

$$\gamma = 0{,}000\,040.$$

Das Gefäss des zweiten Thermometers pumpte ich mit einer eben gereinigten Quecksilberluftpumpe zehnmal so vollständig aus, als ich konnte, indem ich nach jedem Auspumpen trockene Luft einliess. Während des Pumpens wurde dasselbe in einem Sandbade auf durchschnittlich 250° erwärmt. Die zum Füllen des Thermometers gebrauchte Luft war von Kohlensäure befreit und mit Schwefelsäure und Phosphorsäureanhydrid getrocknet. Ein mit diesem Thermometer zwischen 0 und 100° angestellter Versuch ergab den Ausdehnungscoëfficienten der Luft zu 0,003 667.

Das Gestell des Luftthermometers mit der Quecksilbersäule und Scala war durch einen grossen Schirm gegen Bestrahlung durch den Heizkasten während der Versuche geschützt.

Die Bestimmung der Temperatur geschah nach der Formel[1]):

$$t = \frac{P - \frac{p_1}{1+\alpha t_1} + \frac{v}{V}\left(\frac{P}{1+\alpha t_2} - \frac{p_1}{1+\alpha t_1}\right)}{\alpha \cdot \left[\frac{p_1}{1+\alpha t_1} - \frac{v}{V}\left(\frac{P}{1+\alpha t_2} - \frac{p_1}{1+\alpha t_1}\right)\right] - P\gamma}.$$

P und p_1 sind die beiden Drucke, unter denen das Luftvolumen des Thermometers bei den Temperaturen t resp. t_1 steht,

v/V ist das Verhältniss des ausserhalb des Heizraumes befindlichen Theils des Luftvolumens zu dem ganzen Volumen,

t_2 die Temperatur des Theiles v zu derselben Zeit, wenn V die Temperatur t hat,

α der Ausdehnungscoëfficient der Luft $= 0{,}003\,665$,

γ der cubische Ausdehnungscoëfficient des Thermometergefässes, beim ersten Thermometer $= 0{,}000\,026$, beim zweiten $= 0{,}000\,040$.

Für das Glied $p_1/(1+\alpha t_1)$ der Formel nahm ich bei dem zweiten Luftthermometer immer den Werth, der sich

1) Jolly, Pogg. Ann. Jubelbd. p. 97. 1874.

beim Einsetzen des Gefässes in Eis ergeben hatte; Ablesungen, die ich später anstellte, zeigten, dass der Werth derselbe geblieben war. Bei dem ersten Thermometer las ich vor jedem Versuche Druck und Temperatur ab.

t_2 wurde mit in die Nähe von v gehängten Thermometern bestimmt.

Die Glieder, welche v/V und γ enthalten, sind nur geringe Correctionen.

Die Grösse t ist demnach fast nur von den Ablesungen am Barometer und an der Scala des Luftthermometers abhängig. Die Genauigkeit dieser Ablesungen ist sehr gross; da man mit Sicherheit $^1/_5$ mm ablesen kann, so erreicht die gesammte Unsicherheit der sechs bei jedem Versuche nöthigen Ablesungen nicht die Grösse von 1 mm, was $^1/_2{}^0$ entspräche; etwas grösser ist die Unsicherheit dadurch, dass es oft sehr schwer fällt, bei einer gewünschten Temperatur längere Zeit hindurch einen festen Stand des Quecksilbers zu bekommen; ich musste mich bei mehreren Versuchen begnügen, eine sehr langsame Erwärmung oder Abkühlung zu erzielen und augenblicklich nach dem Anreiben des Apparates das Thermometer einzustellen. Die Schwankungen betrugen in diesen Versuchen bis $^1/_4{}^0$ für die Minute, nur in einem Versuche $^1/_2{}^0$; dies würde in einigen Versuchen die Unsicherheit der Temperaturbestimmung noch um $^1/_4$ bis $^1/_2{}^0$ erhöhen.

Bei 200° würde ein Fehler in t von 4,7°, bei 380° ein solcher von 6,5° einen Fehler von 1% in k' hervorrufen.

3. Die Berücksichtigung der Feuchtigkeit der Luft ergibt nur eine geringe Correction, welche im Mittel 0,6% des Werthes von k' beträgt.

Darstellung der Untersuchungsmaterialien.

1. Chlor. Dasselbe wurde nach den im Grundriss der Chemie von Fittig angegebenen Verhältnissen aus Kochsalz, Braunstein und Schwefelsäure dargestellt. Das Gas wurde in Wasser gewaschen und mit concentrirter Schwefelsäure getrocknet. Aus den Reinigungsapparaten gelangte es in zwei weite Röhren von 0,8 und 1,6 l Inhalt, welche durch

Digitized by Google

Glashähne luftdicht verschlossen werden konnten. Ich liess den Gasstrom jedesmal $2^1/_2$ Stunden gehen, um aus allen schädlichen Räumen die Luft zu vertreiben. Nicht zwei von den Chlorapparaten, mit denen ich Versuche anstellte, besitzen Füllungen, die von derselben Entwickelung des Gases herrühren.

2. Jod. Ich reinigte das im Handel vorkommende Jod nach der Methode von Stas.[1]) Eine concentrirte Jodkaliumlösung wird mit Jod gesättigt und letzteres mit Wasser zum Theil wieder ausgefällt; der Niederschlag wird ausgewaschen, mit Wasserdämpfen destillirt, über salpetersaurem Calcium getrocknet, dann mit Baryt oder chlorfreiem Kalk vermischt, nochmals destillirt und entweder direct verwendet oder noch über Phosphorsäureanhydrid getrocknet. Ich bereitete mir zweimal reines Jod, das erste mal aus gerade vorhandenen Materialien, das zweite mal aus Jod und Jodkalium, die ich von Kahlbaum in Berlin bezogen hatte; die Darstellungsweise war beide mal wesentlich dieselbe. Von der ersten Portion rühren die Füllungen der Apparate V und VI, von der zweiten die des Apparates VII her.

3. Brom. Auch hier diente mir die von Stas angegebene Methode.[2]) Das Brom wird dargestellt durch Einwirkung von Schwefelsäure auf bromsaures Kalium und Bromkalium. Die beiden Salze waren von Kahlbaum geliefert; das erstere befreite ich durch dreimaliges Umkrystallisiren von einer sehr geringen Menge von Jodsäure, das Bromkalium war jodfrei.

Der Apparat war genau nach der Stas'schen Vorschrift aufgestellt, auf welche ich in Betreff der Einzelheiten verweise. Er bestand nur aus Glas, alle Theile waren ineinander geschliffen. In demselben werden die abgewogenen Mengen der Reagentien zusammengebracht und das entstandene Brom mit Wasserdämpfen destillirt; es ist dann noch mit viel Wasser vermengt; dasselbe wird abgehoben, die letzten

1) J. J. Stas, Untersuchungen über die Gesetze der chemischen Proportionen etc. Deutsch von Aronstein. Leipzig 1867. p. 137.

2) Stas, a. a. O. p. 158.

Spuren an der Oberfläche mit reinem frischgeglühten Kalk entfernt, und dem Brom Phosphorsäureanhydrid, welches vorher in einem Strome trockener Luft stark erwärmt worden war, zugesetzt. Nachdem das Brom damit einige Tage lang gestanden hatte, goss ich es ab und destillirte es in eine Vorlage, die durch einen eingeschliffenen Stopfen verschlossen werden konnte.

Füllung der Apparate.

1. Chlor. Nachdem das Gasrohr eines Apparates, wie oben beschrieben, mit der das Kieselsäurepulver enthaltenden Röhre versehen und bei *b* zugeschmolzen war, verband ich es vermittelst des bei *h* befindlichen Fortsatzes mit der Quecksilberluftpumpe; zu gleicher Zeit setzte ich an diese eine der mit Chlor gefüllten verschlossenen Röhren. An der Pumpe befand sich ausserdem ein Gefäss mit Phosphorsäureanhydrid, welches als Trockenapparat diente. Ich evacuirte nun das Gasrohr und alle Verbindungsröhren bis zu dem Hahn, welcher die mit Chlor gefüllte Röhre an dem Ende, welches mit der Pumpe und dem Apparat verbunden war, abschloss. Darauf sperrte ich die nach der Pumpe führende Verbindungsröhre ab und liess durch Oeffnen des erwähnten Hahnes der Chloraufbewahrungsröhre das Chlor in den ausgepumpten Raum eintreten. Nachdem das Gas sich in dem vergrösserten Volumen gleichmässig vertheilt hatte, schloss ich das Gasrohr mittelst eines Hahnes, der an dem seitlichen Fortsatze desselben angeschmolzen war, unterbrach die Verbindung des Apparates mit Pumpe und Chlorröhre und zog den Fortsatz bei *h* in der Flamme möglichst nahe am Gasrohre ab.

2. Jod. Die zur Füllung eines Apparats bestimmte Jodmenge brachte ich in ein dünnwandiges Glasfläschchen; den nicht mit Jod ausgefüllten Theil desselben, einen Raum von höchstens $^1/_2$ ccm, machte ich durch Verbinden mit einem grossen ausgepumpten Cylinder luftleer und schmolz das Fläschchen nahe über dem Jod zu. Dann führte ich dasselbe in das Gasrohr des herzurichtenden Apparates ein, ehe dasselbe bei *b* geschlossen wurde. Nachdem darauf

letzteres unter wiederholtem Ausspülen mit trockener Luft ausgepumpt und der Fortsatz bei *h* abgezogen war, brachte ich das Fläschchen im Innern des Apparates leicht durch Schütteln zum Zerbrechen.

Die Kieselsäure färbte sich in Berührung mit dem Joddampf schon bei gewöhnlicher Temperatur hellroth, beim Heizen wurde sie braun und klebte stark zusammen, sodass viele Versuche misslangen, weil sich keine Figuren mehr bildeten.

3. Brom. Das Brom wurde auf dieselbe Weise in die Apparate gebracht wie das Jod; nur die Art des Einschmelzens der Substanz war etwas geändert. Die dünnwandige Glasflasche war an beiden Seiten zu einer feinen Röhre ausgezogen; sie wurde durch Saugen gefüllt und an den ausgezogenen Enden möglichst nahe am Brom zugeschmolzen; die mit eingeschlossene Luftmenge ist so gering, dass man sie vernachlässigen darf.

Beim Zerspringen der Bromfläschchen in den hergerichteten Apparaten färbte sich die Kieselsäure sogleich rothbraun; sie ballte sich bei gewöhnlicher Temperatur zusammen, weniger stark bei höherer Temperatur; an der Luft wurde sie wieder weiss wie vorher.

Um zu untersuchen, welchen Einfluss die Dichte des eingeschlossenen Gases auf das Resultat hat, variirte ich die eingeführten Mengen Chlor, Brom und Jod mehrfach. Die Volumina der Apparate und der Chloraufbewahrungsröhren waren durch Ausmessen mit Wasser, die eingeführten Mengen von Jod und Brom durch Wägen ermittelt worden; für die Chlorapparate konnte ich demnach aus dem Volumen des ausgepumpten Gasrohres und dem der bei Atmosphärendruck mit Chlor gefüllten Röhre, für die Brom- und Jodapparate aus der eingeführten Masse und dem Volumen des Gasrohres die Dichtigkeit des eingeschlossenen Gases berechnen. Ich drücke dieselbe aus in einer Zahl, welche das Gewicht von 1 ccm Gas in Milligrammen angibt; danach ist die Dichte des Chlors bei 0° und 760 mm Druck 3,17, die des Bromdampfes beim Siedepunkte (63°, 760 mm) 5,82, die des Joddampfes beim Siedepunkte (ca. 205°, 760 mm) ca. 6,4.

Einfluss der Röhrenweite.

Zu den Versuchen benutzte ich Röhren, deren Durchmesser 3 cm betrug; es ist zwar vorauszusetzen, dass in diesen die Schallgeschwindigkeit nicht merklich von der Röhrenweite beeinflusst ist; doch wünschte ich dies wenigstens für Chlor nachzuweisen, da es dann auch für die anderen Gase galt.

Ich füllte eine 1,5 m lange und 5 cm weite Glasröhre, die an beiden Enden durch Hähne verschlossen werden konnte, mit Chlor, indem ich den Gasstrom aus den Entwickelungs- und Reinigungsapparaten hindurchgehen liess; nachdem der Strom $2^1/_2$ Stunde gedauert hatte, schloss ich beide Hähne und schmolz dieselben möglichst nahe an den Enden der weiten Röhre ab. Letztere wurde darauf passend eingeklemmt und auf ihren zweiten Longitudinalton angerieben. Zwei Versuche gaben gut übereinstimmende Resultate; dieselben mussten indess etwas kleinere Werthe für k' liefern, als die übrigen Versuche, da das Chlor durch das Benetzen der Röhre beim Anreiben abgekühlt wurde; in der That entsprach die beobachtete Differenz einer Abkühlung des Chlors um 3 bis 4°, welche durch die Umstände auch sehr wahrscheinlich gemacht wird.

Somit ist jedenfalls erwiesen, dass bei den anderen Apparaten die Röhrenweite keinen merklichen Einfluss hatte.

Resultate.

In den beiden nachfolgenden Tabellen theile ich die Resultate meiner Versuche mit; die Gesammtzahl derselben beträgt 33, wovon auf Chlor 14, auf Jod 8 und auf Brom 11 entfallen.

Die erste Tabelle enthält die Daten der Beobachtung und die Resultate aller Versuche nach den Temperaturen, bei welchen letztere angestellt sind, geordnet. Die in der ersten Spalte gegebenen Nummern der Versuche bezeichnen die Reihenfolge derselben nach der Zeit. Die Bedeutung der in den übrigen Spalten enthaltenen Zahlen ist in der Tabelle selbst angegeben; die in Spalte V aufgeführten Temperaturen beziehen sich auf die Zeit der Erzeugung der

Staubfiguren. Die Buchstaben l, l', τ, τ', d bedeuten wie oben: l und l' die Wellenlänge desselben Tones in Luft und dem zu untersuchenden Gas, τ und τ' die absoluten Temperaturen, d die nach dem Feuchtigkeitsgehalte corrigirte Dichte der Luft.

Tabelle I.

I. Nrn. d. Versuche	II. Nrn. d. Apparate	III. Dichte $\frac{mg}{ccm}$	IV. $\frac{1}{d}$	V. Temperaturen in C.° Luft	V. Cl, Br, J	VI. $\frac{l'}{l}$	VII. $\left(\frac{l'}{l}\right)^2 \cdot \frac{\tau}{\tau'} \cdot \frac{1}{d}$	VIII. k'	IX. Schallgeschwindigk. b. 0°
				Chlor.					
1	I	1,6	1,005	17,6	17,4	0,619	0,385	1,326	205,5
2	I	1,6	1,005	16,8	16,0	0,617	0,383	1,320	205,0
3	I	1,6	1,006	20,1	19,1	0,621	0,389	1,341	206,7
4	II	2,7	1,006	19,2	19,1	0,614	0,380	1,307	204,1
8	III	2,6	1,005	20,5	20,2	0,618	0,385	1,325	205,5
9	IV	1,6	1,005	21,3	21,0	0,619	0,385	1,327	205,6
12	II	2,7	1,009	25,0	100,3	0,688	0,381	1,310	204,3
13	II	2,7	1,009	26,0	100,4	0,691	0,385	1,326	205,6
14	II	2,7	1,008	25,7	100,5	0,695	0,390	1,342	206,7
7	II	2,7	1,008	23,4	217,4	0,795	0,385	1,324	205,4
6	II	2,7	1,008	22,9	221,6	0,798	0,384	1,323	205,3
5	II	2,7	1,007	21,7	228,1	0,805	0,384	1,321	205,1
10	IV	1,6	1,007	23,9	238,6	0,809	0,383	1,318	204,9
11	IV	1,6	1,008	25,8	343,4	0,883	0,381	1,311	204,3
							0,3842	1,323	205,3
				Jod.					
15	V	4,8	1,004	19,8	206,1	0,409	0,102	1,260	106,2
21	VII	1,7	1,004	20,7	224,2	0,421	0,105	1,290	107,5
18	V	4,8	1,006	22,7	224,5	0,421	0,106	1,302	108,0
19	VI	2,7	1,004	19,8	235,3	0,428	0,106	1,300	107,9
16	V	4,8	1,006	21,6	304,5	0,451	0,105	1,282	107,1
22	VII	1,7	1,004	21,8	333,1	0,471	0,108	1,328	109,0
17	V	4,8	1,007	25,0	371,1	0,476	0,105	1,291	107,5
20	VI	2,7	1,005	23,9	377,2	0,481	0,106	1,301	108,0
							0,1055	1,294	107,7
				Brom.					
27	IX	1,5	1,003	18,6	18,9	0,408	0,167	1,303	135,5
28	IX	1,5	1,004	19,9	19,6	0,406	0,166	1,291	134,8
29	X	1,5	1,005	21,1	21,1	0,404	0,164	1,278	134,2
30	XI	1,2	1,005	20,5	100,0	0,460	0,167	1,302	135,4
31	XI	1,2	1,005	19,1	100,2	0,461	0,167	1,300	135,3
32	X	1,5	1,004	17,9	100,3	0,463	0,168	1,307	135,7
33	X	1,5	1,004	18,2	100,4	0,461	0,167	1,298	135,2
23	VIII	5,0	1,004	20,5	192,5	0,511	0,166	1,289	134,8
24	VIII	5,0	1,003	18,1	194,2	0,511	0,164	1,274	134,0
26	VIII	5,0	1,004	20,1	317,6	0,577	0,166	1,293	135,0
25	VIII	5,0	1,004	20,2	387,8	0,611	0,166	1,293	135,0
							0,1662	1,293	135,0

Digitized by Google

Zur Berechnung der Zahlen der letzten Spalte, der auf 0° reducirten Schallgeschwindigkeit in Chlor, Brom und Jod, wurde die Schallgeschwindigkeit in trockener Luft bei 0° zu 331,2 m angesetzt.

Die Uebereinstimmung der erhaltenen Resultate ist im Ganzen eine gute. Die extremen Werthe liegen bei jeder Versuchsreihe gleich weit vom arithmetischen Mittel entfernt.

	Chlor	Jod	Brom
Arithm. Mittel . . .	1,323	1,294	1,293
Extreme Werthe {	1,342 1,307	1,328 1,260	1,307 1,274
Differenz	0,035	0,068	0,033

Die erste Tabelle lässt bereits erkennen, dass sich der Werth von k' weder mit der Temperatur, noch mit der Dichtigkeit des Gases merklich ändert; um die Uebersicht zu erleichtern, fasse ich jedesmal eine grössere Anzahl von Versuchen, die bei nahe derselben Temperatur angestellt oder mit Apparaten von gleicher Dichtigkeit des Inhaltes erhalten sind, zusammen und nehme aus den zugehörigen Werthen von k' das Mittel; so entsteht die Tabelle II. Der erste Theil derselben enthält die Mittelwerthe von k' für die verschiedenen Temperaturen; doch habe ich auch für Temperaturen, für welche nur ein Versuch vorliegt, diesen in die Tabelle aufgenommen. Der zweite Theil zeigt die Werthe von k' für die verschiedenen Dichtigkeiten des Inhaltes der Apparate.

Bei jedem Mittelwerthe findet sich ausser der Temperatur, bezw. Dichte, für welche er gilt, auch angegeben, aus wieviel Versuchen er berechnet ist und wie viel Apparate bei Anstellung der letzteren gedient haben.

Tabelle II (p. 39) zeigt, dass für die drei Gase Chlor, Brom und Jod k' sich innerhalb weiter Grenzen mit der Temperatur nicht merklich ändert. Man könnte versucht sein, aus den Zahlen des zweiten Theils der Tabelle eine Abnahme von k' mit wachsender Dichte des Gases zu folgern; besonders für Jod scheint diese Aenderung sehr

Tabelle II.

Temp. in C.°	Zahl der Versuche	Zahl der Apparate	k'	Dichte $\frac{mg}{ccm}$	Zahl der Versuche	Zahl der Apparate	k'
			Chlor.				
20	6	4	1,324	1,6	6	2	1,324
100	3	1	1,326	2,7	8	2	1,322
230	4	2	1,321	—	—	—	—
340	1	1	1,311	—	—	—	—
			Jod.				
220	4	3	1,288	1,7	2	1	1,309
320	2	2	1,305	2,7	2	1	1,300
375	2	2	1,296	4,8	4	1	1,284
			Brom.				
20	3	2	1,291	1,2	2	1	1,301
100	4	2	1,302	1,5	5	2	1,295
190	2	1	1,281	5,0	4	1	1,287
318	1	1	1,293	—	—	—	—
388	1	1	1,293	—	—	—	—

bedeutend zu sein; allein die grosse Differenz der Zahlen 1,309 und 1,284 wird vollständig durch die Beobachtungsfehler erklärt, wie man sich leicht überzeugen kann, wenn man die Werthe in Tabelle I vergleicht, aus denen diese Zahlen berechnet sind. Ein ähnliches Verhältniss zeigen die Zahlen für Brom. Es lässt sich daher auch von der Dichtigkeit des Gases behaupten, dass sie keinen merklichen Einfluss auf die Grösse von k' hat.

Die Zahlen k', die ich bisher gegeben habe, sind mit den experimentell bestimmten Werthen der Gasdichten berechnet; legt man die oben angeführten theoretischen Dichten zu Grunde, so erhält man für Brom und Jod ein wenig andere Werthe; es ist dann k' für:

Chlor 1,323, Brom 1,290, Jod 1,300.

Ich benutze die gewonnenen Resultate zur Berechnung der verschiedenen auf die specifische Wärme der Gase bezüglichen Zahlen. Es bedeute c_p und c_v die specifischen Wärmen bei constantem Druck, bezw. constantem Volumen, wenn das Gas dem Gewichte nach mit Wasser verglichen wird, γ die specifische Wärme bei constantem Volumen,

wenn das Gas dem Volumen nach mit Luft verglichen und die specifische Wärme der Luft bei constantem Volumen = 0,1684 ist.

Zum Vergleiche füge ich die von Regnault für Chlor und Brom gefundenen Werthe der specifischen Wärme bei constantem Druck bei.[1])

Tabelle III.

Namen der Gase	Dichten der Gase	k'	c_p	c_p Regnault	c_v	γ
Chlor	2,4502	1,323	0,1155	0,1241	0,08731	0,2139
Brom	5,54	1,293	0,05504	0,05552	0,04257	0,2358
Jod	8,716	1,294	0,03489	—	0,02697	0,2350

Schluss.

Die Resultate dieser Untersuchung lassen sich in folgende Sätze zusammenfassen:

1) Für die Gase Chlor, Brom und Jod sind die Werthe von k und γ und das Verhältniss der kinetischen Energie

1) Regnault, a. a. O. p. 149. 197. — Die specifische Wärme des Chlors findet man meist zu 0,12099 angegeben; diesen Werth, den Regnault aus seinen Versuchen erhält, bezeichnet er selbst als zu klein. Bei der Regnault'schen Methode ist es nöthig, dass die Geschwindigkeit des durch das Calorimeter gehenden Gasstromes einen gewissen Betrag überschreite; ist sie kleiner als dieser, so wird auch der Werth der specifischen Wärme zu klein gefunden. Nun hatte aber der Strom des Chlorgases keineswegs die nöthige Geschwindigkeit; ausserdem fand Regnault durch Versuche mit dem Apparat, der zu den Chlorbestimmungen gedient hatte, bei einer Geschwindigkeit des Gasstromes, die sonst ausreichend gewesen war, die specifische Wärme der Luft nicht unbeträchtlich kleiner als mit dem Apparate, den er sonst benutzte. Er corrigirt die hierdurch entstandenen Fehler, mit denen der Werth von c_p nach seinen Beobachtungen behaftet ist, gemäss den für Luft beobachteten Zahlen und gibt die wahre Grösse der specifischen Wärme des Chlors zu 0,1241 an. (a. a. O. p. 306.)

Bei Bestimmung der specifischen Wärme des Broms liess Regnault das Gas sich in dem Calorimeter zur Flüssigkeit verdichten. Indem er nun das Brom einmal mit einer Temperatur von 230°, das andere mal mit einer solchen von 80° in das Calorimeter eintreten liess, bekam er für das Intervall 80—230° die specifische Wärme des Dampfes.

der fortschreitenden Bewegung der Molecüle zur totalen Energie andere als für die übrigen zweiatomigen Gase.

Zum Vergleiche stelle ich für die zweiatomigen Gase die Werthe von k, γ und K/H zusammen; für die ersten sechs aufgeführten Gase habe ich einmal die von Clausius[1]) nach Regnault's Bestimmungen der specifischen Wärme bei constantem Druck berechnete Tabelle, das andere mal die von Wüllner in seinem Lehrbuch der Experimentalphysik[2]) gegebene Zusammenstellung der Beobachtungen von Dulong, Masson und Cazin benutzt; der letzteren habe ich nur die Masson'schen Zahlen entnommen, weil dieselben in der Mitte zwischen den kleineren Dulong'schen und den grösseren Cazin'schen liegen, und weil Masson k für die sämmtlichen sechs Gase bestimmt hat, während sich die Untersuchungen von Dulong und Cazin je nur über einen Theil der Gase erstrecken. Der Berechnung der Regnault'schen Beobachtungen für Chlor und Brom habe ich nicht die für diese Gase in der Clausius'schen Tabelle angeführten Werthe der specifischen Wärme bei constantem Druck und der Dichten der Gase zu Grunde gelegt, sondern die in Tabelle III gegebenen Zahlen.

Tabelle IV.

Namen der Gase	Chem. Formel	Dichten	k	γ	$\frac{K}{H}$	k	γ	$\frac{K}{H}$
			Regnault			Masson		
Sauerstoff . .	O_2	1,1056	1,402	0,171	0,60	1,401	0,172	0,60
Stickstoff . . .	N_2	0,9713	1,412	0,168	0,62	1,401	0,172	0,60
Wasserstoff . .	H_2	0,0692	1,412	0,167	0,62	1,401	0,172	0,60
Kohlenoxyd . .	CO	0,9673	1,411	0,168	0,62	1,409	0,169	0,61
Stickoxyd . .	NO	1,0384	1,403	0,172	0,60	1,390	0,177	0,59
Chlorwasserstoff	ClH	1,2596	1,420	0,164	0,63	1,392	0,176	0,59
						Strecker		
Chlor	Cl_2	2,4502	1,294	0,235	0,44	1,323	0,214	0,48
Brom	Br_2	5,54	1,290	0,239	0,43	1,293	0,236	0,44
Jod	J_2	8,716	—	—	—	1,294	0,235	0,44

1) Clausius, Mechanische Wärmetheorie. 2. Aufl. Bd. 1. p. 62.
2) Wüllner, Experimentalphysik. 3. Aufl. Bd. 3. p. 462.

Hr. Prof. Kundt machte bereits bei einer früheren Gelegenheit[1]) die Bemerkung, „dass bei Chlorgas, welches dem Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetze folgt, die Atome im Molecül physikalisch anders miteinander in Wechselwirkung stehen müssen, als die Atome in den Molecülen von O, H, N, CO und NO."

Dieser Ausspruch, der sich auf einige von Hrn. Prof. Kundt mit Chlorgas angestellte Versuche[2]) stützte, lässt sich nach der vorliegenden Untersuchung erweitern.

2) Die drei Gase Chlor, Brom und Jod bilden durch ihr Verhalten in thermischer Beziehung unter den Gasen, deren Molecüle aus zwei Atomen bestehen, eine Gruppe für sich; in den Molecülen dieser drei Gase treten die Atome physikalisch anders miteinander in Wechselwirkung als in den Molecülen der zweiatomigen Gase Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff, Kohlenoxyd, Stickoxyd und Chlorwasserstoff.

3) Schon aus dem Verhalten der zweiatomigen Gase lässt sich schliessen, dass weder die Boltzmann'sche noch die Maxwell'sche Annahme über die Art der Beweglichkeit der Atome im Gasmolecül eine allgemeine Gültigkeit besitzt.

Phys. Inst. d. Univ. Strassburg i. E., 16. Febr. 1881.

1) 52. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte in Baden-Baden 1879, vgl. das Tageblatt der Versammlung, p. 184.

2) Hr. Prof. Kundt hatte die Güte, mir diese Versuche mitzutheilen; die Methode ist die auch von mir angewandte. Die Zahl der Versuche ist acht, von denen sechs bei Zimmertemperatur, zwei bei über 300° angestellt sind; bei letzteren ist indess die Temperatur nur mit Quecksilberthermometern bestimmt und deshalb unsicher. Zu den Versuchen wurden zwei Apparate benutzt. Die Luftfeuchtigkeit ist nicht bestimmt; ich brachte dafür eine Correction von + 0,6 % in Rechnung. Die Resultate der einzelnen Versuche gibt folgende Tabelle:

Temp.	k	Temp.	k
20°	1,319	20°	1,313
20°	1,325	20°	1,321
20°	1,313	323°	1,317
20°	1,325	323°	1,297

Das aus den Resultaten der sechs bei Zimmertemperatur angestellten Versuche genommene arithmetische Mittel 1,319 stimmt mit dem Resultate meiner Versuche fast genau überein.

III. *Ueber Volumenänderungen einiger Metalle beim Schmelzen*[1]*;* *von F. Nies und A. Winkelmann.*

(Aus den Berichten d. k. Acad. d. Wiss. zu München, vom 4. Dec. 1880; mitgetheilt von den Herren Verfassern.)

§ 1. Einleitung.

Im allgemeinen ist man geneigt, den Satz von der Ausdehnung der Körper bei Erhöhung der Temperatur und Zusammenziehung derselben bei Abkühlung auch auf den Uebergang aus dem festen in den flüssigen Aggregatzustand und vice versa auszudehnen, und infolge dessen dem flüssigen Körper ein kleineres specifisches Gewicht als dem festen gleicher Natur und gleicher Temperatur zuzuschreiben. Körper, von denen man erfahrungsgemäss das Gegentheil weiss (für alle Beobachter das Eis, für viele unter anderen das Eisen), werden als Ausnahmen gegenüber der sonstigen allgemeinen Gültigkeit des Satzes bezeichnet. Die Literatur bietet nicht viele Arbeiten dar, welche die Untersuchungen im Zusammenhange auf mehrere Körper ausdehnen; die ausführlichste verdanken wir H. Kopp[2]), welcher seine Untersuchungen auf Phosphor, Schwefel, Wachs, Stearinsäure, Stearin, Eis, Chlorcalcium, phosphorsaures Natron, unterschwefligsaures Natron und Rose's Metall ausdehnte und nachwies, dass alle diese Körper beim Uebergange aus dem festen in den flüssigen Zustand eine Volumenvergrösserung erfahren. Für die Metalle weichen die Angaben der einzelnen Autoren hinsichtlich der Aenderung der Dichte beim Schmelzen vielfach voneinander ab, und ist bisher noch kein einziges Metall von allen Beobachtern in gleichem Sinne beurtheilt. Nachdem deshalb einer von uns bei Gelegenheit einer anderen Untersuchung auf die Thatsache aufmerksam wurde, dass ein gewöhnlich nicht

1) In der geologischen Section der Naturforscherversammlung zu Danzig wurde am 23. Sept. 1880 über die vorliegende Arbeit referirt.

2) H. Kopp, Lieb. Ann. **93.** p. 129. 1855.

unter den Ausnahmen aufgeführter Körper, Zinn, im festen Aggregatzustande leichter, als im gleich temperirten flüssigen ist, so erschien es uns wünschenswerth, gemeinsam auch andere Körper, zunächst sonstige Metalle, auf das Verhältniss der Dichten im festen und flüssigen Zustande zu prüfen. Zugleich aber sollten sich diese Studien auch auf den Versuch erstrecken, etwaige Dichtigkeitsdifferenzen numerisch zu bestimmen. Ueber die hierzu ausgeführten Experimente soll im Folgenden referirt werden.[1])

Die Resultate sind nach der Reihenfolge, in welcher wir die Metalle untersuchten, zusammengestellt, so zwar, dass bei jedem einzelnen Metalle ein erster Paragraph die in der Literatur enthaltenen Notizen, ein zweiter Paragraph den Gang unserer eigenen Experimente angibt. Am Schlusse der Arbeit enthält § 16 eine Zusammenstellung der Versuchsresultate und § 17 einige Bemerkungen über das Verhalten der Legirungen und der Silicate.

§ 2. Zinn. Literatur.

Unter den Arbeiten, welche eine Mehrzahl von Metallen in Bezug auf die Dichtigkeitsverhältnisse im festen und im geschmolzenen Zustande behandeln, ist ein Aufsatz von Réaumur[2]) zu erwähnen. Zum Vergleich mit Eisen prüfte derselbe eine Reihe von sonstigen Metallen, und zwar unter Anwendung von drei Methoden. Er suchte zunächst Körper im festen Aggregatzustande auf dem geschmolzenen Materiale zum Schwimmen zu bringen; oder er füllte Gefässe mit dem flüssigen Metalle und beobachtete die Oberfläche nach dem Erkalten; Concavität wird auf Zusammenziehung, Convexität auf Ausdehnung im Momente der Erstarrung gedeutet. Endlich übergoss er ein auf dem Grunde des Giessgefässes liegendes festes Stück mit dem geschmolzenen Material dieser

1) Wir sind Hrn. Prof. v. Wolff, dem Vorstande der hiesigen landwirthschaftlichen Versuchsstation, und den beiden Versuchsdirigenten dieser Anstalt, Hrn. Dr. Krenzhage und Hrn. Dr. Kellner für mehrfache Unterstützung zu Dank verpflichtet.

2) Réanmur, Hist. de l'acad. roy. des sc. p. 7. 1726; ausführlicher in „Mém. de math. et phys." p. 273. 1726.

Substanz; steigt hierbei das feste Stück auf, so wird von Réaumur selbst diese Art des Nachweises einer Ausdehnung beim Erstarren als die sicherste bezeichnet.

Hinsichtlich des Zinns gibt Réaumur an, dass es beim Erkalten eine concave Oberfläche erhält, sich also beim Uebergang aus dem flüssigen in den festen Aggregratzustand verdichte, und zwar weniger als Blei, etwas stärker als Kupfer; im übrigen verhalte sich Zinn ähnlich wie Blei und bereite wie dieses der Beobachtung besondere Schwierigkeit, weil es bei zu hoher Temperatur leicht wegschmelze, bei zu niedriger aber dickflüssig werde. Ausser Reproductionen dieser Réaumur'schen Angabe, Zinn ziehe sich beim Erkalten zusammen, ist uns aus der Literatur nur Marx[1]) Notiz bekannt, „Zinn scheint beim Erstarren keine Ausdehnung, sondern eher eine Zusammenziehung zu erleiden".

§ 3. Zinn. Experimente.

Unsere eigenen auf Zinn bezüglichen Experimente sind in Kürze folgende: Das Zinn wurde in einem starken cylindrischen Gefäss von Kupfer, 14 cm hoch und 11 cm Durchmesser, geschmolzen und der Schmelzpunkt zu 226,5° C. bestimmt. Um die grosse Menge Zinn von etwa 7 kg, welche das Kupferbad enthält, auf einer möglichst gleichmässigen Temperatur zu erhalten, war das Kupfergefäss von zwei Eisencylindern im Durchmesser von 13 resp. 15 cm umgeben und es gelang auf diese Weise, die Temperatur in den verschiedenen Theilen des Bades nahezu gleich (bis auf eine Differenz von 0,1° bis 0,2°) zu erhalten. Der Beweis hierfür wurde dadurch beigebracht, dass das Thermometer, an verschiedenen Stellen des Bades eingeführt, keine grösseren Differenzen erkennen liess; auch wurde mehrfach mit zwei Thermometern gleichzeitig die oben erwähnte Beobachtung wiederholt.

Das Zinn zeigt sehr deutlich die fundamentale Erscheinung, um deren Nachweis es sich hier vor allem handelt, dass das feste Metall in dem flüssigen schwimmt. Es ist

1) Marx, Schweigger-Seidel's Jahrbuch der Phys. u. Chem. **58.** p. 454. 1830.

bekannt, dass man einen Körper, welcher specifisch schwerer als eine Flüssigkeit ist, auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwimmend erhalten kann, wenn man nur dafür Sorge trägt, dass der Körper vorsichtig aufgelegt wird, sodass die Flüssigkeit den Körper nicht vollständig bedeckt. Ein solcher Körper sinkt aber zu Boden, sobald man ihn einmal untertaucht. Von dieser Art des Schwimmens soll im Folgenden abgesehen werden, sodass ein Körper von uns nur dann als schwimmend bezeichnet wird, wenn derselbe nach dem Untertauchen sich wieder bis zur Oberfläche der Flüssigkeit oder mit einzelnen Theilen darüber hinaushebt. Ein Versuch dieser Art wird im Folgenden „Fundamentalversuch" genannt.

Um mit Sicherheit ein festes Stück zu gewinnen, welcher der Substanz nach mit dem flüssigen Metall vollkommen übereinstimmt, wurde die ganze Masse zunächst geschmolzen, und dann mit einem Löffel ein Theil herausgehoben und der Erkaltung ausgesetzt. Wurde dann die erkaltete Masse in das flüssige Metall, dessen Temperatur die des Schmelzpunktes war, gebracht, so sank zunächst der feste Körper unter, erhob sich aber nach einiger Zeit bis zur Oberfläche und ragte stellenweise über dieselbe hinaus. Ein nachfolgendes Untertauchen mit einem Glasstabe hatte immer denselben Erfolg: Der Körper stieg sehr schnell wieder in die Höhe, sobald die untertauchende Kraft zu wirken aufgehört hatte.

Aus diesen Versuchen geht zunächst hervor, dass das feste Metall in niedriger Temperatur dichter als das flüssige Metall ist, dass aber in höheren Temperaturen das Umgekehrte der Fall ist: Das feste Metall ist weniger dicht als das flüssige.

Um uns von der Richtigkeit dieses Resultates noch weiter zu überzeugen, versuchten wir das feste Metall vor dem Untertauchen so weit zu erwärmen, dass es nach dem Untertauchen sofort wieder in die Höhe stieg und nicht zuerst, wie früher von dem kalten Metall erwähnt wurde, untersank. Wir erreichten dies nach einigen Versuchen in folgender Weise: Es wurde ein Gussstück festen Zinns von

Digitized by Google

der Form eines rechtwinkeligen Parallelepipeds im Gewichte von etwa 300 g hergestellt und dieses nach der Erkaltung vorsichtig auf die vorher gereinigte Oberfläche des flüssigen Zinns gelegt, sodass ersteres nicht untersank. Bestimmt man dann die Zeit, so lässt sich leicht angeben, wie lange man mindestens warten muss, um die Masse so weit sich erwärmen zu lassen, dass ein nachfolgendes, durch einen Glasstab bewirktes Untertauchen das feste Stück nicht tiefer sinken lässt. Wartet man diese Zeit ab, so steigt das feste Metall nach dem Untertauchen sogleich wieder zur Höhe; taucht man hingegen das Metall vor Ablauf der betreffenden Zeit unter, so sinkt es zunächst zu Boden, um erst nach hinreichender Erwärmung in der Tiefe wieder an der Oberfläche zu erscheinen.

Es ist der Wunsch naheliegend, die Differenz der Dichten, welche in dem festen und flüssigen Metall nach dem Obigen vorhanden ist, auch durch Zahlen auszudrücken. Eine Bestimmung dieser Art ist mit grossen Schwierigkeiten verbunden, deren Ueberwindung uns erst nach manchen vergeblichen Versuchen theilweise gelungen ist.

Zunächst versuchten wir, direct den Auftrieb zu bestimmen, den das feste Metall im flüssigen erfährt. Zu diesem Zwecke wurde in eine parallelepipedische Form flüssiges Zinn um einen Kupferdraht gegossen und dieser Körper nach dem Erkalten gewogen. Dann wurde die Wage so aufgestellt, dass das Ende des einen Armes derselben in einer Entfernung von etwa 30 cm oberhalb des flüssigen Metalles sich befand und an diesem Arme mittelst eines passenden Drahtes der Zinnkörper so aufgehängt, dass derselbe in das flüssige Zinn bis zu einer bestimmten Tiefe eintauchte. Es zeigte sich aber bald, dass es nicht möglich war, den Gewichtsverlust des festen Metalles in dem flüssigen auf diese Weise zu bestimmen. Infolge der verschiedenen Ausdehnung von Zinn und Kupfer löst sich das feste Zinn vom Kupfer ab und vereitelte jedesmal den Versuch. Alsdann versuchten wir dem Drahte durch Biegung eine solche Form zu geben, dass das um denselben gegossene Zinn sich nicht mehr loslösen konnte. Es gelang dies voll-

ständig, aber eine neue Schwierigkeit liess auch diese Versuche nicht zu dem gewünschten Ziele gelangen. Da der Kupferdraht, welcher in dem festen Zinn sich befand, aus der Oberfläche des flüssigen Zinns hervorragte, so setzten sich beim Hin- und Herschieben der Wage immer kleine Theile flüssigen Zinns an den Draht an, welche alsbald fest wurden, wenn der Draht in die Höhe gehoben wurde, und theilweise wieder verschwanden, wenn der Draht tiefer in die flüssige Masse eintauchte. Durch Steigerung der Temperatur konnte man diese Fehlerquelle allerdings bedeutend reduciren, indessen war sie doch immer bei dem ziemlich dicken Drahte, der für diese Zwecke nothwendig anzuwenden war, noch zu gross, um irgend zuverlässige Resultate zu liefern. Eine Steigerung der Temperatur des Zinnbades hatte aber noch den weiteren Uebelstand, dass das feste Zinn, dessen Gewichtsverlust bestimmt werden soll, schnell abschmilzt, und auch eine nachträgliche Wägung in der Luft, welche ohnehin wegen der nie ganz zu vermeidenden Schmelzung nothwendig ist, kann diesen Uebelstand nicht beseitigen. Zu allem diesem kommt noch, dass beim Herausheben des festen Zinns aus der flüssigen Masse ein Theil der letzteren sich an das feste Metall anlegt, sodass sich niemals ganz genau das wahre Gewicht des festen Metalls, welches in dem flüssigen vorhanden ist, angeben lässt. Ein Fehler in dieser Hinsicht hat aber auf das Resultat einen bedeutenden Einfluss, da derselbe sich vollständig auf die gesuchte Grösse, die Gewichtsdifferenz gleicher Volumina flüssigen und festen Metalls, wirft, ein Einfluss, der deshalb so stark wirkt, weil die genannte Differenz immer sehr gering ist. Wir gaben daher diese Methode auf und suchten nach einer anderen, welche eine genügende Genauigkeit zu liefern im Stande ist.

Bringt man in ein Stück festen Zinns einen specifisch schwereren Körper, so muss es ein bestimmtes Gewichtsverhältniss beider geben, bei welchem der zusammengesetzte Körper gerade das specifische Gewicht des flüssigen Zinns besitzt; dieser Körper, in das flüssige Zinn eingetaucht, wird überall im Gleichgewicht sich befinden. Es wäre nun diese

Methode leicht anwendbar, wenn man beim flüssigen Zinn diesen Gleichgewichtszustand des festen Körpers zu bestimmen und zu controliren im Stande wäre, wenn also das flüssige Metall durchsichtig wäre. Da dies nicht der Fall, haben wir Grenzbestimmungen nach beiden Seiten in folgender Weise versucht. Nimmt man p Gramm festen Zinns, in welchem der Reihe nach je x_1, x_2, x_3 ..... x_n Gramm Kupfer eingeschlossen sind, wo:

$$\begin{array}{ll} x_1 & < x_2 \\ x_2 & < x_3 \\ \vdots & \vdots \\ x_{n-1} & < x_n \end{array}$$

und nimmt man ferner an, dass das Zinnstück mit x_1 Kupfer einen Auftrieb erfährt, dagegen das Stück mit x_n Kupfer niedersinkt, so lässt sich das Verhältniss der specifischen Gewichte vom festen und flüssigen Zinn in zwei Grenzen einschliessen. Man hat nämlich unter der Voraussetzung, dass:

S das specifische Gewicht des flüssigen Zinns
s „ „ „ „ festen „
aS „ „ „ „ Kupfers
} bei der Temperatur t

bedeutet, wo $a > 1$,
folgende Beziehungen:

$$(1) \qquad \frac{p}{s} + \frac{x_1}{aS} > \frac{p + x_1}{S}, \qquad \frac{p}{s} + \frac{x_n}{aS} < \frac{p + x_n}{S},$$

daher:

$$(2) \qquad 1 + \frac{x_n}{p}\left(1 - \frac{1}{a}\right) > \frac{S}{s} > 1 + \frac{x_1}{p}\left(1 - \frac{1}{a}\right).$$

Die Grenzen, in welchen S/s — das Verhältniss der specifischen Gewichte des flüssigen zum festen Zinn — nach der obigen Gleichung eingeschlossen ist, werden um so enger, je geringer die Differenz $x_n - x_1$ wird.

Nach diesem Gedanken sind die Versuche ausgeführt. Es wurde in ein parallelepipedisches Gefäss flüssiges Zinn aus dem benutzten Bade bis zur Hälfte eingefüllt, alsdann ein bekanntes Gewicht Kupfer eingetaucht und nun das Gefäss mit Zinn vollgefüllt. Auf diese Weise war eine bekannte Kupfermasse in das Zinn eingeschlossen. Nach dem

Erkalten des Körpers wurde derselbe vorsichtig auf das schmelzende Zinn gelegt und eine bestimmte Zeit dort belassen. Alsdann wurde der Körper untergetaucht und beobachtet, ob derselbe wieder an der Oberfläche zum Vorschein kam oder nicht. War das erstere der Fall, so wurde derselbe meistens noch einmal untergetaucht, um die Beobachtung zu wiederholen. In jedem Falle wurde der Körper aus dem Bade herausgehoben, um eine Wägung vornehmen zu können. Es war dies unbedingt erforderlich, weil das Gewicht der herausgehobenen Stücke, auch wenn dasselbe vor dem Eintauchen gleich war, nachher sehr verschieden sein konnte und auch thatsächlich war. Beim ersten Auflegen des kälteren festen Stückes auf das flüssige Metall setzte sich zuerst eine nicht unbeträchtliche Menge des Metalls an das feste Stück durch Abkühlung fest. Dieses schmolz dann allmählich, besonders nach dem Untertauchen, nach und nach ab, und dehnte sich dieser Schmelzungsvorgang auch auf die ursprünglich eingeführte Masse aus.

Von den Versuchen führen wir nur einige an, welche sich schon in der Nähe der Grenze bewegen.

Nummer des Versuches	Gewicht des Zinns in Grammen p	Gewicht des in dem Zinn eingeschlossenen Kupfers x	Beobachtung, ob das Zinn mit Kupfer in d. flüssigen Zinn schwimmt oder nicht
1	764,0	8,81	schwimmt
2	324,0	8,39	„
3	230,0	8,39	„
4	321,0	15,81	schwimmt nicht
5	433,0	15,81	„ „

Aus diesen Versuchen lassen sich nach der Gleichung (2) die Grenzwerthe berechnen, sobald die Grösse a bekannt ist. Nach der Definition gibt aS das specifische Gewicht des Kupfers bei der Temperatur des geschmolzenen Zinns an, und da ferner S das specifische Gewicht des flüssigen Zinns bei derselben Temperatur darstellt, so folgt, dass a das specifische Gewicht des Kupfers bezogen auf das flüssige Zinn als Einheit bedeutet.

Um diese Grösse direct zu erhalten, wurde eine Kugel

von Kupfer, in welche ein Kupferdraht von 0,2 mm Durchmesser versenkt war, in dem flüssigen Zinn gewogen, um den Gewichtsverlust zu bestimmen, den dieselbe erfuhr. Bei diesen Versuchen war die Temperatur des schmelzenden Zinns über die Temperatur des Schmelzpunkts absichtlich nicht unbeträchtlich erhöht, um durch diese Maassregel das stärkere Anhaften des Zinns an dem hervorragenden Draht möglichst zu vermeiden; auf die Aenderung, welche die Grösse a durch diese Temperatursteigerung erfährt, und den Einfluss, welchen dieselbe auf das gesuchte Resultat ausübt, werden wir später eingehen.

Das Gewicht der Kugel mit dem Stück vom Kupferdraht, welches später in das Zinnbad eintauchte, betrug in der Luft 74,28 g. Es wurden zwei Versuche ausgeführt, um den Gewichtsverlust im schmelzenden Zinn zu bestimmen; in beiden Versuchen war die Temperatur nahezu 250° C., und betrug das Gewicht der Kugel mit Draht unter Zinn beide mal 14,2 g, wodurch der Gewichtsverlust gleich 60,08 wird.

Hieraus berechnet sich die Grösse a:

$$a = \frac{74{,}28}{60{,}08} = 1{,}236.$$

Es mag hier schon bemerkt werden, dass die Wägung der Kugel unter Zinn nur bis auf 0,1 g ausgeführt wurde, da eine grössere Genauigkeit unter den obwaltenden Verhältnissen nicht erreichbar war, eine Genauigkeit, welche für die vorliegende Frage übrigens vollständig ausreicht.

Berechnet man mittelst des angegebenen Werthes von a das Verhältniss des specifischen Gewichtes vom flüssigen zum festen Zinn S/s nach der Formel:

$$\frac{S}{s} = 1 + \frac{x}{p}\left(1 - \frac{1}{a}\right) \tag{3}$$

indem man für p und x die Werthe der oben angegebenen fünf Versuche einsetzt, so erhält man:

Nr. des Versuchs	1	2	3	4	5
$\frac{S}{s}$	1,002 20	1,004 95	1,006 967	1,009 40	1,006 969

Nach den früheren Darlegungen mussten die drei ersten Versuche zu kleine Werthe für S/s liefern, weil bei ihnen das Zinnstück mit dem eingeschlossenen Kupfer in dem flüssigen Metall schwimmt; bei den zwei letzten Versuchen ist das Umgekehrte der Fall. Bezeichnet man daher den wahren Werth von S/s mit W, so ist der directe Ausdruck der Versuche:

$$\left.\begin{array}{l}1{,}002\,20\\1{,}004\,95\\1{,}006\,967\end{array}\right\} < W$$

$$\left.\begin{array}{l}1{,}006\,969\\1{,}009\,40\end{array}\right\} > W.$$

Der grösste Werth der drei ersten und der kleinste Werth der zuletzt genannten Versuche liegen so nahe zusammen, wie wir sie bei anderen Metallen nicht finden konnten, und wie es auch hier nur einem glücklichen Zufall zu verdanken ist. Man kann daher den Werth:

1,00697 oder kürzer 1,0070

als den richtigen für S/s betrachten. Hiernach ist also das specifische Gewicht des flüssigen Zinns um nahezu 0,7 Proc. grösser, als jenes des festen Metalls bei der gleichen Temperatur des Schmelzpunkts. Die angegebene Differenz von 0,7 Proc. ist eine Grösse, welche das früher von uns mitgetheilte Resultat, dass das flüssige Metall dichter, als das feste bei gleicher Temperatur ist, ausser allen Zweifel stellt.

Es erscheint uns aber nicht unwichtig, die Genauigkeit anzugeben, welche mittelst der von uns befolgten Methode für das Verhältniss der specifischen Gewichte des flüssigen und festen Metalls erreicht wird. Aus den Werthen, welche die Grösse S/s als Grenzen einschliessen, und welche sehr nahe bei einander liegen, könnte man vielleicht den Schluss ziehen, dass die Methode einen Werth für S/s liefert, welcher noch bis in die fünfte Decimale richtig ist. Eine nähere Betrachtung der Fehlerquellen lässt indess darthun, dass eine solche Genauigkeit nicht erreichbar ist.

Die gesuchte Grösse S/s hängt von drei Grössen, dem Gewichte x des Kupfers, jenem p des Zinns und dem specifischen Gewichte a des Kupfers, bezogen auf flüssiges Zinn als Einheit, ab. Die Gewichtsbestimmung des Kupfers,

Digitized by Google

welche vor dem Versuche mit grosser Genauigkeit vorzunehmen ist, unterliegt keinem Fehler, welcher auf das Resultat von Einfluss sein könnte. Anders verhält es sich bei der Bestimmung von p. Das Gewicht des Zinns wurde dadurch ermittelt, dass das feste Zinn aus dem schmelzenden Metalle herausgehoben und das Gewicht dieser Masse nachträglich bestimmt wurde. Bei dem Herausheben kann sich nun sehr leicht ein früher flüssiger Theil an das feste Metall ansetzen und während des Heraushebens so weit erkalten, dass er später mit dem festen Metall vollständig verbunden erscheint; es wird daher das von uns bestimmte Gewicht p nie zu klein, wohl aber zu gross sein können. Wie viel in jedem einzelnen Falle der Fehler beträgt, lässt sich nicht angeben, wohl aber können wir voraussetzen, dass ein Fehler von 10 g nicht überschritten wurde. So bedeutend dieser Fehler in der Gewichtsbestimmung erscheint, so ist der Einfluss desselben auf das schliessliche Resultat doch nicht sehr gross. Nimmt man in dem Versuche Nr. 5 statt des beobachteten Gewichtes 433 g für p den Werth von 423 an, so erhält man für S/s anstatt 1,006969 jetzt den Werth 1,007134; der Fehler von 10 g in p ändert also den Werth S/s erst um 0,016 Proc.

Was endlich den Werth von a oder das specifische Gewicht des Kupfers, bezogen auf das flüssige Zinn bei der Temperatur des schmelzenden Zinns angeht, so liegen hier zwei Fehlerquellen vor, welche diesen Werth beeinflussen können. Zunächst wurde der Werth bei einer höheren Temperatur als jener des schmelzenden Zinns bestimmt, nämlich bei etwa 250°. Es würde diese Bestimmung keinen Fehler involviren, wenn das feste Kupfer und das flüssige Zinn innerhalb des Temperaturintervalls von 226,5 bis 250° sich gleichmässig ausdehnten. Da man die Ausdehnung des flüssigen Zinns nicht kennt, so lässt sich der Fehler, welcher in der gemachten Voraussetzung liegt, nicht bestimmen, wohl aber lässt sich zeigen, dass derselbe jedenfalls einen sehr geringen Einfluss auf das Resultat ausübt. Nach den Ausdehnungscoëfficienten, welche von Matthiessen für Zinn und Kupfer angegeben sind, beträgt der mittlere lineare Ausdeh-

nungscoëfficient von 0 bis 100° beim Zinn 0,00002296 und beim Kupfer 0,00001666. Berechnet man hiernach die Aenderung, welche das specifische Gewicht des Kupfers erfährt, wenn dieses auf Zinn von gleicher Temperatur als Einheit bezogen wird, so findet man, dass diese Aenderung für eine Temperaturerhöhung von 0 bis 100° nur 0,18 Proc. beträgt. Mag nun auch die Differenz des Ausdehnungscoëfficienten von Kupfer und flüssigem Zinn grösser sein, als jene der festen Metalle, so wird die fragliche Aenderung für eine Temperatursteigerung von nur 25° doch kaum 0,2 Proc. überschreiten.

Die zweite Fehlerquelle in der Bestimmung von a liegt in der Ungenauigkeit, welche mit der Wägung der Kupferkugel in dem flüssigen Metall nothwendiger Weise verbunden ist. Nimmt man hier einen Fehler von 0,2 g so an, dass a zu klein bestimmt sei, und nimmt man ferner aus den oben genannten Gründen noch einen Fehler von 0,2 Proc. hinzu, so würde man statt 1,236 den Werth 1,242 für a erhalten, und damit würde beim fünften Versuche der Werth von S/s anstatt 1,006 969 gleich 1,00715 werden.

Wie man sieht, haben die angenommenen Fehler in a einen Einfluss von 0,018 Proc. auf das schiessliche Resultat des Werthes von S/s. Lässt man nun alle Fehler in dem gleichen Sinne wirken, so dass das Resultat von S/s durch jeden einzelnen vergrössert wird, so erhält man bei dem fünften Versuche statt des Werthes 1,00697 den Werth 1,00731. Dieser Werth unterscheidet sich von dem gefundenen nur um 0,034 Proc., und daher geht man gewiss nicht zu weit, wenn man der Methode eine bis auf 0,03 Proc. reichende Genauigkeit zuschreibt. Dieses so äussert günstige Resultat liegt darin, dass die Methode streng genommen nicht direct den Werth S/s bestimmt, sondern vielmehr die Differenz $([S/s]-1)$, und diese Differenz wird nur bis auf etwa 4 Proc. genau angegeben. Jedenfalls würde eine getrennte Bestimmung der specifischen Gewichte des festen und flüssigen Metalls uns nicht erlaubt haben, so genau die gesuchte Grösse festzustellen, da dann bei jeder Bestimmung eine Genauigkeit von 0,017 Proc. erforderlich gewesen wäre.

Betrachtet man nun die Grösse $S/s = 1{,}0070$ selbst, so wird man am besten darüber orientirt, wenn man eine Vergleichung mit anderen Grössen anstellt. Bezeichnet man das specifische Gewicht des festen Zinns bei 100° mit s_{100}, bei 0° mit s_0, so ist nach den Versuchen von Matthiesen $s_0/s_{100} = 1{,}00689$. Es ist hiernach also die Differenz zwischen den Dichten des festen und flüssigen Zustandes bei der Temperatur des schmelzenden Metalls fast ebenso gross, als jene bei den Temperaturen 0° und 100° für das gleiche Metall. So ist es wahrscheinlich, dass das flüssige Metall auch in höheren Temperaturen eine grössere Dichtigkeit als das feste Metall besitzt. Eine Prüfung dieser Folgerung suchten wir dadurch zu erreichen, dass das Metallbad bis etwa 260° erwärmt, und dann ein bereits hoch erwärmtes Stück festen Metalls in dasselbe eingesenkt wurde. Es wurde dieses Metallstück, unserer Erwartung entsprechend, von der flüssigen Masse getragen, wenn auch ein rasches Abschmelzen und dadurch Aufgehen in die flüssige Masse eintrat.

§ 4. Blei. Literatur.

Réaumur's Experimente mit Blei sind bereits § 2 erwähnt: sie führten ihn zu dem Resultate, dass festes Blei schwerer sei, als flüssiges. Marx[1]), der drei Arbeiten über einschlägige Untersuchungen publicirte, bestätigt Réaumur's Befund, indem er betont, dass nur flache Stücke, mit der breiten Seite aufgelegt, sich schwimmend erhielten, während sie, mit der scharfen Kante hineingestossen, untersanken. Nach Whitley[2]) verhält sich Blei wie Messing, d. h. Stücke schwimmen nicht nur auf dem flüssigen Material, sondern steigen auch, hinuntergestossen an, die Oberfläche zurück, während es Millar[3]) zwar gelang, aufgerollte Plättchen schwimmend zu erhalten, nicht aber grössere sphäroidische Stücke.

---

1) Marx, Schweigger-Seidel Jahrb. d. Chem. u. Phys. **58.** p. 454. 1830. Ebenso **60.** p. 1. 1830. Journ. f. prakt. Chem. **22.** p. 135. 1841.
2) Whitley, Nature **18.** p. 398. 1878.
3) Millar, Nature. **16.** p. 24. 1877.

§ 5. Blei. Experimente.

Wir haben das Metall in demselben Gefässe von Kupfer, welches früher schon das Zinn aufgenommen hatte, in einer Masse von 10 kg geschmolzen und zunächst den „Fundamentalversuch“ auszuführen gesucht. Die Experimente mit Blei sind gegenüber jenen mit Zinn schwieriger, weil das Blei einer höheren Temperatur zur Schmelzung bedarf, dann aber auch, weil dasselbe nur etwa halb so gut wie Zinn die Wärme leitet, und es daher einerseits weniger leicht zu erreichen ist, die ganze Masse auf gleicher Temperatur zu halten, andererseits längerer Zeit bedarf, um das in die flüssige Masse eingeführte Metall auf die Temperatur des Schmelzpunktes zu erhöhen. Wurden gegossene Bleistücke, welche aus der Masse des Bades genommen wurden, in das flüssige Metall eingetaucht, so kamen nach einigen Secunden kleine Theilchen an die ruhig gehaltene Oberfläche, wie sich daraus ergab, dass die an der Oberfläche sich bildende Haut von oxydirtem Blei durch diese Theilchen gehoben wurde, ohne dass letztere aber die Oberfläche durchbrachen. Es ist uns aber nicht gelungen, feste Theilchen aus dem flüssigen Metall wieder herauszuheben, von denen wir mit Sicherheit hätten behaupten können, dass sie zu dem ursprünglich eingetauchten festen Metall gehörten. Infolge dieses Mangels wurden wir unsicher, ob der von uns beobachtete Auftrieb wirklich von Theilchen festen Bleies herrührte, und gaben dem Gedanken Raum, dass die Erscheinung durch aufsteigende Luft veranlasst wurde, welche, an der Oberfläche des Metalls haftend, in das Bad durch das Eintauchen des letzteren eingeführt sei. Um hierüber näheren Aufschluss zu erhalten, haben wir längere Stangen von Blei gegossen und diese in das flüssige Metall so eingeführt, dass das eine Ende der Stange nach oben aus dem Bade heraus sah. Auf diese Weise schmolz das feste Blei der Stange allmählich ab, und es war nicht möglich, dass festes Blei in dem Bade sich bewegt. Wäre nun aufsteigende Luft die Ursache der früheren Erscheinung gewesen, so hätte sich diese auch bei der jetzigen Einrichtung wiederholen müssen, es geschah dies aber niemals, obgleich wir sehr

häufig den Versuch wiederholten. Ebenso oft haben wir aber Bleistücke vollständig eingetaucht und dann jedesmal den oben beschriebenen Auftrieb beobachtet. Wir sind daher der Meinung, dass der mehrfach erwähnte Auftrieb in der That von festen Bleitheilchen herrührt, und dass deshalb, wenn auch ein vollkommen sicherer Beweis nicht zu liefern war, das feste Blei bei der Schmelztemperatur specifisch leichter als das flüssige Blei ist.

Dass wir nicht im Stande waren, feste Bleistückchen, welche nach dem Untertauchen an die Oberfläche zurückgekehrt waren, aus dem flüssigen Metall herauszuheben, scheint uns in mehreren Umständen begründet zu sein. Zunächst ist offenbar die sehr geringe Differenz der Dichten im festen und flüssigen Zustande die Hauptursache. Ferner hat das Blei ein geringes Vermögen für die Wärmeleitung, wodurch es bedingt wird, dass im Innern einer festen Bleimasse noch eine relativ niedere Temperatur vorhanden ist, während die äusseren Schichten schon der Schmelzung unterliegen. Hierzu kommt, dass die Schmelzwärme von Blei viel geringer ist, als bei den anderen von uns untersuchten Metallen: nach Person ist die Schmelzwärme von:

Zink . .	28,13	Wismuth	12,66
Zinn . .	14,25	Blei . .	5,37.

Infolge dieser geringen Schmelzwärme werden feste Stücke von Blei in dem Bade sehr schnell in den flüssigen Zustand übergeführt. Auch den von Millar (§ 4) bei seinen Experimenten gefundenen Unterschied im Verhalten der Blättchen und dem der Kugeln sind wir geneigt, auf die schlechte Wärmeleitung des Bleis zurückzuführen.

Schliesslich müssen wir noch bemerken, dass es sehr leicht gelingt, Bleistücke gewisser Art zum Schwimmen zu bringen, sodass sie auch nach dem Untertauchen wieder emporsteigen und aus der flüssigen Masse herausgehoben werden können. Giesst man nämlich Bleistücke von einer Masse, welche theilweise die frühere Oberfläche des flüssigen Bleis bildete, wodurch oxydirte Bleitheilchen mit in das Gussstück eingeführt werden, so erhält man ein Gussstück, welches specifisch leichter als das flüssige Metall nach dem

Untertauchen sehr bald mit seiner fast ganzen Grösse wieder an der Oberfläche erscheint. Bei reinen Bleistücken, seien es Platten oder Kugeln, verhielt sich die Sache anders, sodass es uns, wie erwähnt, nicht möglich war, feste Stücke, welche an die Oberfläche kamen, aus der flüssigen Masse herauszuheben. Weshalb wir dennoch aus unseren Versuchen den Schluss ziehen zu müssen glauben, dass das feste Metall specifisch leichter als flüssiges bei gleicher Temperatur ist, ist oben erörtert.

§ 6. **Zink.** Literatur.

Réaumur (§ 2) fand, dass Zink, mit flüssigem Zink übergossen, aufsteigt und schwimmt, eine Methode des Nachweises der Ausdehnung bei der Erstarrung, die er selbst als die zuverlässigste unter den von ihm angewandten bezeichnet. Dennoch rechnet er Zink nicht zu den Körpern, die weniger dicht im festen als im flüssigen Zustande sind, weil dasselbe ihm beim Erkalten keine convexe Oberfläche lieferte; das Aufsteigen führt er auf die Hautbildung, d. h. oberflächliche Oxydation zurück. Auch nach Marx (§ 4) zieht sich Zink beim Erkalten zusammen; es bilden sich Furchen, und Glasröhren, mit dem flüssigen Metall gefüllt, springen quer, eine Erscheinung, die im Sinne der Zusammenziehung gedeutet wird, während Ausdehnung nach ihm Längssprengung erzeugt. Marx vertheidigt diese Beobachtung in seiner späteren Arbeit gegen Angaben Turner's (uns nur aus Marx Aufsatz bekannt), der dem Zink Ausdehnung beim Erkalten zuschreibt. Centner[1]) unterwarf Zink Experimenten, die ganz in Uebereinstimmung mit seinen Untersuchungen, Eisen betreffend, angeordnet waren. Er formte gleich schwere Massen (3,5 kg) zu Platten, Cylindern und Kugeln und fand, dass nur erstere schwimmen. Ueber seine Ausdeutung dieser Resultate, sowie über unsere Bedenken gegen dieselbe, vgl. unter Eisen (§ 13).

§ 7. Zink. Experimente.

Unsere Versuche mit Zink wurden ebenfalls in dem kupfernen Cylinder, der schon beim Zinn und Blei gedient

1) Centner, Civilingenieur. **9.** p. 219. 1864.

hatte, ausgeführt, und zwar waren etwa 6 kg eingeschmolzen. Da das Zink eine sehr starke Oxydschicht bei der Erhitzung erhält, war es nothwendig, die oxydirten Massen an der Oberfläche häufig zu entfernen und durch neues Metall zu ersetzen. Das Resultat der folgenden Untersuchung war, dass das Zink mit dem bereits untersuchten Zinn die Eigenschaft theilt, dass das flüssige Metall specifisch schwerer als das feste Metall ist. Indessen ist die fragliche Differenz viel kleiner als beim Zinn, und hierin ist es theilweise begründet, weshalb die Versuche nicht sofort eine sichere und deutliche Entscheidung geben. Die zweite Ursache liegt aber auch darin, dass das Metall sehr brüchig wird, wenn es bis in die Nähe des Schmelzpunktes erwärmt wird. Bringt man grössere Stücke festen Metalls in die flüssige Masse, und danert es längere Zeit, bis diese Stücke sich auch im Innern bis nahe der hohen Temperatur (360°) des Schmelzpunktes erwärmt haben, so ist die äussere Hülle der Stücke nur mehr sehr wenig zusammenhängend, und es kommt häufig vor, dass dieselben in sehr kleine Theile auseinander bröckeln, wodurch der Versuch undeutlich wird. Da, wie erwähnt, die Differenz der Dichte des festen und flüssigen Zinks nur gering ist, so ist auch der Auftrieb des festen Metalls in der flüssigen Masse nur schwach. Infolge dessen können kleine Stücke, welche nur mit einer geringen Kraft von unten an die Oberfläche heransteigen, häufig die sich immerwährend bildende Oxydschicht nicht durchbrechen und verursachen nur eine geringe Wölbung derselben, eine Erscheinung, die nicht so deutlich zu erkennen ist, als die analoge beim Zinn.

Um den „Fundamentalversuch“ am sichersten zu erhalten, haben wir Zinkplatten von möglichst glatter Oberfläche gegossen, die 2 bis 3 mm dick waren und verschiedene Grösse hatten. Wurden diese Platten auf die reine Oberfläche des flüssigen Metalls gelegt und dann nach kurzer Zeit untergetaucht, so kamen sie regelmässig wieder zum Vorschein; auch konnte man mit derselben Platte den Versuch mehrmals wiederholen, indem man dieselbe in dem flüssigen Metall liess und von neuem untertauchte: sie kehrte

dann wieder an die Oberfläche zurück. Hierdurch ist der Beweis geliefert, dass das flüssige Metall bei der Schmelztemperatur specifisch schwerer, als das feste Metall bei derselben Temperatur ist.

Wir versuchten dann ebenso wie beim Zinn das Verhältniss der Dichten des flüssigen und festen Metalls dadurch zu bestimmen, dass wir Kupfer in die Zinkmasse einschlossen und nun bestimmten, ob die so specifisch schwerere Combination in dem flüssigen Zink untersank oder nicht. Es stellte sich bei diesen Versuchen eine Schwierigkeit ein, welche beim Zinn nicht aufgetreten war. Giesst man nämlich auf eine Platte mit Randerhöhungen flüssiges Zink und legt auf dasselbe ein Kupferstück, so erkaltet das Zink sehr schnell, und es ist nicht möglich, durch einen zweiten Guss über die Kupfermasse eine feste Verbindung der beiden Zinkmassen herzustellen; gleichzeitig liegt die Möglichkeit und die Gefahr nahe, dass sich Hohlräume bei den Berührungsstellen von Kupfer und Zink bilden, wodurch der Versuch illusorisch wird. Nach vergeblichem Bemühen, diesem Uebelstande zu entgehen, versuchten wir folgende Einrichtung. Ein Kupferstück wurde an einem feinen Kupferdraht in das flüssige Zink eingeführt und die Temperatur des Bades erniedrigt; es legt sich dann eine starre Masse des Metalls um das feste Kupfer, welche man herausheben und später untersuchen konnte. Es hat diese Methode aber den Nachtheil, dass die Oberfläche des festen Zinks sehr rauh wird, wodurch beim späteren Eintauchen durch Anhaften von Luft eine neue Fehlerquelle möglich ist. Schliesslich haben wir in folgender Weise das gewünschte Ziel erreicht. Auf einer schwach erwärmten Eisenplatte wurde das flüssige Zink in Form einer Platte gegossen, in diese noch flüssige Masse wurde das vorher hoch erwärmte Kupfer, welches die Form von runden Plättchen, die etwa 1 mm dick waren, hatte, eingedrückt und, wenn nöthig, noch eine dünne flüssige Zinkmasse darüber gegossen. Nach der ganzen Operation war der grösste Theil des Zinks noch flüssig, und bildete das Gussstück nach dem Erkalten eine glatte und das Kupfer vollkommen und ohne Zwischenräume einschliessende Masse.

Wir theilen jetzt zunächst diejenigen Versuche mit, welche, nach der angegebenen Methode angestellt, die Grenzen für das Verhältniss S/s ergaben.

Nummer des Versuches	Gewicht des Zinks in Grammen p	Gewicht des in dem Zink eingeschlossenen Kupfers x	Beobachtung, ob das Zink mit Kupfer in d. flüssigen Metall schwimmt oder nicht
1	287,5	1,845	schwimmt
2	241,0	1,72	„
3	223,0	1,72	„
4	33,1	1,72	schwimmt nicht
5	292,0	2,93	„ „
6	280,0	2,89	„ „

Um aus diesen Angaben die Grenzen für S/s — das Verhältniss der Dichte des flüssigen Metalls zum festen — zu erhalten, haben wir ebenso wie beim Zinn auch beim vorliegenden Metall die Grösse a oder das specifische Gewicht des Kupfers, bezogen auf das flüssige Zink, in der Nähe der Schmelztemperatur als Einheit, bestimmt.

Bei dem ersten Versuche wog in der Luft die Kupferkugel mit Draht, so weit derselbe später eingetaucht wurde, 72,603 g. Der Gewichtsverlust im flüssigen Zink 55,529 g.[1]) Daher die gesuchte Grösse:

$$a = \frac{72{,}603}{55{,}529} = 1{,}3075.$$

Beim zweiten Versuche war das Gewicht der Kugel mit Draht, so weit derselbe später eintauchte, 72,687 g, der Gewichtsverlust im flüssigen Zink 55,762 g; daher:

$$a = \frac{72{,}687}{55{,}762} = 1{,}3035,$$

also im Mittel $a = 1{,}3055$.

Mit diesem Mittelwerthe von a erhält man nach der Formel (3) (§ 3) aus den obigen Versuchen folgende Werthe:

1) Auch hier konnte der Gewichtsverlust nur bis auf 0,1 g bestimmt werden; die weiteren Decimalen der obigen Zahl rühren davon her, dass der nicht eingetauchte Theil des Drahtes mit seinem Gewichte berücksichtigt wurde. 1 cm des Drahtes wog 0,014 g.

Nr. des Versuches	1	2	3	4	5	6
$\frac{S}{s}$	1,00150	1,00167	1,00180	1,01220	1,00235	1,00241

Da die drei ersten Versuche zu kleine Werthe für S/s liefern, die drei letzten Versuche aber zu grosse, so ist der wahre Werth von S/s eingeschlossen in den Grenzen:

$$1{,}00180 < \frac{S}{s} < 1{,}00235.$$

Wie man sieht, liegen diese beiden Grenzwerthe nicht nahe zusammen. Wir haben uns lange vergeblich bemüht, Werthe zu erhalten, welche die Grösse S/s in engere Grenzen einschliessen, und es ist vielleicht nicht überflüssig, die Gründe mitzutheilen, welche uns verhinderten, dieses Ziel zu erreichen. Taucht man ein Gussstück von Zink, in welches Kupfer eingeschmolzen ist, in das flüssige Metall ein, so bildet sich zunächst eine Umhüllung von starrem, sehr brüchigem Zink um das eingetauchte Stück. Diese Umhüllung schmilzt nun allmählich ab, und es kommt zur Erreichung nahe zusammenliegender Grenzen darauf an, das Stück unmittelbar nach dem Aufsteigen oder nach dem Untersinken aus dem flüssigen Zink herauszuheben. Es ist uns nie gelungen, Stücke, welche mit eingeschlossenem Kupfer sich schwimmend erhielten, und welche wir absichtlich so weit abschmelzen liessen, dass sie specifisch schwerer wurden und daher untertauchten, wieder unverletzt hervorzuholen. Hierdurch wird zwar unzweifelhaft ein oberer Grenzwerth gewonnen, derselbe entfernt sich aber weiter von dem wahren Werthe, als das Experiment ergeben würde, wenn es gelänge, das Stück unverletzt dem Bade zu entnehmen. So ist der Versuch Nr. 4 aufzufassen, welcher aussagt, dass:

$$\frac{S}{s} < 1{,}01220,$$

während die folgenden Versuche 5 und 6 zeigen, dass:

$$\frac{S}{s} < 1{,}00241.$$

Nachdem wir gesehen hatten, dass nach Art des Versuchs Nr. 4 sich die obere Grenze nicht nahe bei dem wahren Werthe bestimmen liess, führten wir die Versuche

5 und 6 so aus, dass wir von vornherein darauf verzichteten, ein Stück herzustellen, welches specifisch leichter als das flüssige Metall war, dass wir vielmehr Stücke in das flüssige Bad brachten, von denen wir annehmen durften, dass sie specifisch schwerer seien. Nachdem wir uns hiervon durch den Nachweis des Untersinkens überzeugt hatten, wurden dieselben, ehe sie ihrer ganzen Masse nach zu brüchig geworden waren, wieder aus dem Bade herausgehoben.

Da es uns nicht gelang, durch diese Versuche die Grenze kleiner als 1,00235 zu erhalten, andererseits aber die früheren Versuche mit Sicherheit ergaben, dass der wahre Werth $S/s > 1{,}00180$ ist, so könnte man glauben, dass der wahre Werth bei dieser letzteren Grenze näher als bei der ersteren läge. Indessen ist dabei zu bemerken, dass es für die Versuche 5 und 6, bei denen die Stücke bald nach dem Untertauchen herausgehoben wurden, zweifelhaft ist, ob das feste Zink seiner ganzen Ausdehnung nach die Temperatur des schmelzenden Metalls hatte, ja, dass dies sogar unwahrscheinlich ist, weil in diesem Falle die Stücke wohl zu brüchig gewesen wären, um unversehrt herausgehoben werden zu können. Die gleiche Bemerkung lässt sich auch für die Versuche 1 bis 3 machen, sodass auch hier die Temperaturgleichheit wohl noch nicht vollständig vorhanden war. Der Einfluss einer Temperaturdifferenz äussert sich aber auf die Grenzbestimmungen in verschiedener Weise. Nimmt man an, dass das Metall sich mit wachsender Temperatur ausdehnt, so lange es starr ist, so bleibt die nach unserer Methode bestimmte untere Grenze bestehen, auch wenn das schwimmende Zink nicht die Temperatur des schmelzenden Metalls besitzt; die obere Grenze wird hingegen unter derselben Annahme vergrössert. Aus dem Gesagten geht hervor, dass die Bestimmung $S/s > 1{,}00180$ sicher ist, dass dagegen die Versuche die obere Grenze $S/s < 1{,}00235$ nicht mit dieser Sicherheit darstellen. Wir glauben indessen, dass man nicht weit von der Wahrheit abweicht, wenn man $S/s = 1{,}002$ setzt; hiernach würde also das specifische Gewicht des flüssigen Zinks um 0,2 Proc. grösser sein als dasjenige des festen Metalls bei gleicher Temperatur. Da

nach Matthiessen das Volumen des Zinks von 0 bis 100° um 0,8925 Proc. wächst, so beträgt die Volumenverminderung beim Schmelzen etwa den fünften Theil der Volumenvermehrung von 0 bis 100°.

§ 8. **Wismuth.** Literatur.

Die Thatsache, dass sich Wismuth beim Erstarren ausdehnt, ist allgemein bekannt und wird von fast keiner Seite bestritten. Schon Réaumur (§ 2) rechnet es zu den Körpern, welche durch Ausdehnung beim Festwerden ausgezeichnet sind. Marx (§ 4) suchte den Werth der Volumenzunahme zu finden, und zwar, da directe Bestimmungen des specifischen Gewichtes in Olivenöl missglückten, durch Wägen der warzenförmigen Ausquellungen, die sich auf der rasch erstarrenden Oberfläche durch Herauspressen des noch flüssigen Innern bilden. Er fand $^1/_{53}$ (nicht ganz 2 Proc.) des Gesammtgewichts „eher zu wenig als zu viel". Nur Karmarsch in einer uns blos im Auszuge zugänglichen Arbeit[1]) behauptet, Wismuth zeige bei der Erhärtung weder Ausdehnung noch Zusammenziehung. Die Methode, deren er sich bediente, bestand in der Herstellung quadratischer Gussstäbe, deren Zusammenziehung gemessen und mit der nach dem Ausdehnungscoëfficienten berechneten verglichen wurde. R. Mallet[2]) bezeichnet Wismuth und Eis als die einzigen Körper, welche sich beim Erhärten ausdehnen.

§ 9. Wismuth. Experimente.

Unsere Versuche mit diesem Metall wurden in einem eisernen cylindrischen Gefäss von 10 cm Höhe und 5 cm Durchmesser mit 1 kg Material ausgeführt. Das Metall oxydirt sich ebenfalls an der Oberfläche; es war aber nicht schwierig, dieselbe durch einen Glasstab rein zu erhalten.

Nachdem der „Fundamentalversuch", der bei der grossen Differenz der Dichten sehr leicht gelingt, durchgeführt war, kam es uns darauf an, quantitativ die Differenz zu bestimmen.

1) Karmarsch, Jahrb. d. polyt. Inst. in Wien. **18.** p 94. Auszug bei Marx (§ 4).

2) Mallet, Phil. Mag. (4) **49.** p. 231. 1875.

Da das Kupfer specifisch leichter als Wismuth ist, war dieses Metall als Beschwerungsmaterial nicht zu verwerthen. Unter den übrigen specifisch schwereren Metallen konnten nur Platin und Gold in Betracht kommen, da das Silber, welches zwar ebenfalls dichter als das Wismuth ist, eine zu geringe Differenz gegenüber dem letzteren zeigt; wir kommen später auf diesen Punkt noch zurück und bemerken hier nur, dass wir Platin zu den Versuchen anwandten. Ehe wir diese selbst mittheilen, wollen wir zunächst die Beobachtungen anführen, welche die Grösse a oder das specifische Gewicht des Platins bezogen auf flüssiges Wismuth in der Nähe der Schmelztemperatur als Einheit bestimmen.

Um den Gewichtsverlust, den das Platin im flüssigen Wismuth erfährt, mit einiger Genauigkeit zu erhalten, ist es unumgänglich, nicht zu kleine Platinstücke anzuwenden. Wir benutzten ein Stück natürlichen Platins aus der hiesigen mineralogischen Sammlung. Dasselbe hatte ein Gewicht von 25,665 g und zeigte bei 13° das specifische Gewicht von 15,03 bezogen auf Wasser gleicher Temperatur als Einheit. Dieser geringe Werth des specifischen Gewichts beweist, dass das Stück eine nicht unbeträchtliche Menge fremder Metalle, besonders Eisen enthält; für die folgenden Versuche ist dies indessen ohne Belang. Das Platinstück wurde an einem feinen Platindraht, von dem der Centimeter 0,006 g wog, befestigt und der Gewichtsverlust im flüssigen Wismuth bestimmt.

Das Platin mit Draht, so weit derselbe später eingetaucht wurde, wog in der Luft 25,713 g.

Der Gewichtsverlust im flüssigen Wismuth betrug 18,510 g [1]), daher ist die gesuchte Grösse:

$$a = \frac{25{,}713}{18{,}510} = 1{,}389.$$

Bei den folgenden Versuchen wurde ein anderes Stück natürlichen Platins benutzt, dessen Gewicht 4,740 g war. Die Resultate sind folgende:

1) Vgl. die Anm. in § 7.

Nummer des Versuches	Gewicht des Wismuths in Grammen p	Gewicht des in d. Wismuth eingeschlossenen Platins x	Beobachtung, ob das Wismuth mit Platin in dem flüssigen Wismuth schwimmt oder nicht
1	47,45	4,74	schwimmt
2	42,40	4,74	„
3	35,40	4,74	„
4	21,76	4,74	schwimmt nicht
5	22,06	4,74	„ „

Aus diesen Versuchen ist der Werth S/s nach der Formel (3) (§ 3):

$$\frac{S}{s} = 1 + \frac{x}{p}\left(1 - \frac{1}{a}\right)$$

zu berechnen.

Nur ist hierbei zu bemerken, dass das Platinstück von 4,74 g eine andere Dichte besitzt als jenes vorhin genannte Stück von 25,665 g, welches dazu gedient hatte, die Grösse a zu bestimmen. Da nun die obige Formel die Kenntniss der Dichte des benutzten Platins, bezogen auf das flüssige Wismuth als Einheit, verlangt, so ist der früher für ein anderes Platinstück bestimmte Werth dieser Dichte nicht direct zu verwenden. Man wird aber von der Wahrheit sich nicht weit entfernen, wenn man annimmt, dass die Dichten beider Platinstücke mit wachsender Temperatur sich gleichmässig ändern. Die Dichte des Platinstücks von 4,74 g war bei 13°, bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur, 14,08, während, wie früher gesagt, das grössere Stück unter denselben Umständen den Werth 15,03 ergeben hatte. Wir führen deshalb für die Grösse a den Werth:

$$a_1 = 1{,}389 \cdot \frac{14{,}08}{15{,}03} = 1{,}301$$

ein und erhalten dann für S/s folgende Werthe:

Nr. des Versuches	1	2	3	4	5
$\frac{S}{s}$	1,0231	1,0259	1,0310	1,0504	1,0497

Da die drei ersten Versuche zu kleine Werthe für S/s liefern, die zwei letzten aber zu grosse, so ist der wahre Werth von S/s eingeschlossen in den Grenzen:

$$1{,}0310 < \frac{S}{s} < 1{,}0497 .$$

Digitized by Google

Aus dieser Bestimmung geht hervor, dass das flüssige Wismuth um mehr als 3 Proc. leichter ist als das feste Metall bei der Temperatur des Schmelzpunktes.

Eine engere Bestimmung der oben angegebenen Grenzen haben wir nicht erreicht, wir zweifeln aber nicht daran, dass bei Anwendung grösserer Metallmassen, bei welcher alle Manipulationen viel leichter ausführbar sind, sich noch engere Grenzen werden erzielen lassen.

Das von uns benutzte Wismuth hatte bei 13° ein specifisches Gewicht von 10,20 bezogen auf Wasser dieser Temperatur als Einheit. Erwägt man, dass das flüssige Wismuth um mehr als 3 Proc. dichter als das feste Metall ist, und dass das specifische Gewicht des Silbers gleich 10,77 angegeben wird, so liegt die Vermuthung nahe, dass auch das Silber in dem flüssigen Wismuth schwimmt. Die von uns ausgeführten Versuche bestätigen diese Vermuthung vollständig, indem Silberplatten, welche eingetaucht wurden, regelmässig wieder zur Oberfläche stiegen und sich dort schwimmend erhielten.

§ 10. **Cadmium.** Experimente.[1])

Wir schmolzen das Metall in einem eisernen cylindrischen Gefässe von 10 cm Höhe und 5 cm Durchmesser in einer Masse von 1 kg. Da die Angaben über den Schmelzpunkt des Metalls nicht unbeträchtlich variiren[2]), haben wir den Schmelzpunkt des von uns untersuchten Cadmiums bestimmt. Eine Kugel von Kupfer im Gewichte von 71 g wurde an einem feinen Draht in der flüssigen Masse des Cadmiums gehalten und dann nach der Erwärmung in einem Calorimeter abgekühlt. Da das Calorimeter etwa 50 g Wasser enthielt, so trat eine sehr beträchtliche Temperaturerhöhung etwa um 35° ein, und liess sich aus derselben mit genügender Genauigkeit die Schmelztemperatur des Cadmiums bestim-

1) Notizen über das Verhalten des Cadmiums in Bezug auf Dichtigkeitsänderungen im Momente der Erhärtung sind uns aus der Literatur nicht bekannt.

2) Dieselben schwanken zwischen 300 und 500°.

men. Indem wir für die specifische Wärme des Kupfers den constanten Werth 0,094 und für die specifische Wärme des Cadmiums den Werth 0,057 einführten, fanden wir für die Schmelztemperatur aus zwei Versuchen die Werthe 326° und 307°. Auf die Differenz dieser Zahlen kommen wir sogleich zurück und bemerken zunächst, dass die specifische Wärme des festen Cadmiums deshalb in die Rechnung einging, weil sich um die Kupferkugel beim Herausheben aus dem Bade immer etwas festes Cadmium (2 bis 3 g, wie durch eine folgende Wägung genau bestimmt werden konnte,) herumlegte. Der Uebergang des Cadmiums aus dem festen in den flüssigen Zustand ist ein anderer, als gewöhnlich. Das Cadmium wird zuerst breiartig, sodass ein Glasstab, welchen man in die Masse hineinsteckt, darin aufrecht festgehalten wird. Bei weiterem Erwärmen wird der Brei dünnflüssiger, sodass sich schliesslich die flüssige Masse nicht von einem anderen geschmolzenen Metall unterscheidet. Bei dem ersten Versuche, welcher zur Bestimmung der Schmelztemperatur dienen sollte, war das Cadmium über die Schmelztemperatur hinaus erwärmt, während bei dem zweiten Versuche dasselbe gerade den flüssigen Zustand angenommen hatte. Jedenfalls ist durch die Versuche constatirt, dass die Schmelztemperatur des Cadmiums nicht weit über 300° C. liegt und etwa bei 310 bis 320° angegeben werden kann. Der Zustand, den das Cadmium in der Nähe der Schmelztemperatur zeigt, erinnert am meisten an die analoge Erscheinung beim Rose'schen Metallgemisch, welche von Kopp besonders erwähnt wird, und welche auch von uns beobachtet wurde. Wir kamen daher auf den Gedanken, dass das von uns benutzte Cadmium nicht rein sei, und dass diese Unreinheit den dickflüssigen Zustand bedinge. Diese Vermuthung wurde indess durch eine chemische Analyse, welche Herr Dr. Kreuzhage auszuführen die Güte hatte, nicht bestätigt, vielmehr die Reinheit des Metalls constatirt.

Ferner haben wir auch das specifische Gewicht des Cadmiums untersucht und für dasselbe 8,539 bei der Temperatur 11,6° erhalten bezogen, auf Wasser von gleicher Temperatur

als Einheit. Dieser Werth stimmt mit dem von anderen Beobachtern erhaltenen gut überein.

Da der Uebergang des festen Cadmiums in dem flüssigen Zustand nach dem obigen ein allmählicher, so liess sich vermuthen, dass die Versuche über die Differenz der specifischen Gewichte nur dann einen höheren und leicht wahrnehmbaren Aufschluss geben würde, wenn die fragliche Differenz nicht sehr klein ist. Legt man festes Cadmium auf die erweichte Masse, ehe sie vollständig dünnflüssig geworden ist, so lässt sich gar nicht entscheiden, was von beiden specifisch leichter ist. Die Theilchen sind gegeneinander so schwer beweglich, dass das feste Stück an jeder Stelle, wohin man es bringt, verharrt. Stellt man dann durch weitere Erwärmung den dünnflüssigen Zustand her, und bringt man wieder festes Metall auf die Oberfläche, so beginnt bald das Abschmelzen, welches sich schnell vollendet. Taucht man das feste Cadmium unter, so wiederholt sich die Erscheinung, welche beim Blei ausführlich beschrieben wurde: es zeigt sich ein deutlicher Auftrieb, welcher die dünne Oxydschicht emporhebt, ohne dass es gelingt, ein Stück festen Cadmiums aus der flüssigen Masse nach erfolgtem Auftrieb herauszuheben. Ebenso wie beim Blei kann man durch Eintauchen längerer Cadmiumstäbe, welche an dem einen Ende aus der flüssigen Masse heraussahen, zeigen, dass der fragliche Auftrieb nicht von aufsteigenden Luftblasen herrührt, da derselbe bei den Versuchen mit Stäben, welche von unten nach oben abschmelzen, niemals zum Vorschein kommt. Wir glauben daher, aus diesen Versuchen schliessen zu dürfen, dass das Cadmium im festen Zustande specifisch leichter, als im flüssigen ist, dass aber die Differenz der Dichten eine sehr geringe ist.

Endlich müssen wir auch hier noch bemerken, dass wir vorsichtig vermieden haben, Cadmiumstücke, deren Dichte zu untersuchen war, theilweise aus der Oberfläche des flüssigen Cadmiums herzustellen. Sobald nur geringe Theilchen von Cadmiumoxyd an dem festen Cadmium haften, steigt letzteres nach dem Untertauchen so schnell an die Oberfläche, dass es mit Leichtigkeit herausgehoben werden kann.

§ 11. **Antimon.** Literatur.

Unter Antimon sind die Experimente Réaumur's (§ 2) zu verzeichnen; nach ihnen scheint Antimon auf Antimon zu schwimmen. Den Umstand, dass sich nach dem Erkalten eine deutliche Convexität der Oberfläche nicht beobachten lässt, führt Réaumur auf die Beschaffenheit der Oberfläche des erkalteten Antimons überhaupt zurück. Endlich scheint Antimon, mit flüssigem Materiale dieser Substanz übergossen, aufzusteigen, erreicht aber die Oberfläche nicht, weil es noch vorher abschmilzt. Nach Marx (§ 4) ist nachweisbar, dass bei der Erhärtung keine Ausdehnung stattfindet.

§ 12. Antimon. Experimente.

Das Antimon widerstand zunächst unseren Versuchen, dasselbe in einem eisernen cylindrischen Gefässe mittelst Gasflammen zum Schmelzen zu bringen, in der hartnäckigsten Weise. Ein Versuch, die Schmelzung in einem Kohlenfeuer zu erzielen, war zwar von Erfolg begleitet, indessen konnten die Beobachtungen nicht genügend ausgeführt werden, besonders weil die starke strahlende Wärme der glühenden Kohlen eine längere Beobachtung unmöglich machte. Es gelang uns endlich, das Metall in einen hessischen Tiegel durch Heizung mit drei starken Gasflammen und unter Anwendung von Schornsteinen in einer Masse von etwa 1 Kilo zu schmelzen. Bekanntlich entwickelt das Antimon schon vor dem Schmelzen sehr starke Dämpfe von Antimonoxyd; diese bedecken als condensirte weisswollige Schicht nach dem Schmelzen die Oberfläche des Metalls. Infolge dessen konnten wir nicht in der gewöhnlichen Weise mittelst eines Löffels reines flüssiges Antimon aus der flüssigen Masse herausheben, um Gussstücke herzustellen; auch kühlte sich, ehe die Masse aus dem Löffel gegossen war, dieselbe soweit ab, dass ein ordentlicher Guss nicht zu erzielen war. Wir versuchten daher, die Gussstücke so herzustellen, dass wir den ganzen Tiegel vom Feuer abhohen und direct aus demselben einen Theil des flüssigen Metalls auf eine Eisenplatte ausgossen. Da die so erhaltenen Stücke aber keine reine Oberfläche darboten, haben wir uns schliesslich einer Kugel-

Digitized by Google

form bedient, in welche wir in der oben erwähnten Art das flüssige Metall einfüllten. So gelang es, vollständig reine Oberflächen herzustellen. Bringt man solche Kugeln in das flüssige Metall, dessen Oberfläche unmittelbar vorher gereinigt worden ist, so sinken dieselben nach dem Untertauchen zunächst unter, kommen dann aber bald an die Oberfläche zurück und steigen jedesmal nach dem Untertauchen sofort wieder in die Höhe. Hält man mittelst eines Glasstabes die Kugeln einige Zeit auf dem Boden des Gefässes fest, sodass sie theilweise abgeschmolzen sind, so steigt nach Zurückziehen des Glasstabes der übrig gebliebene Rest der Kugel in die Höhe und wird an der Oberfläche sichtbar. Ebenso wie die Kugeln verhalten sich Stücke von Antimon, welche aus grösseren Stücken durch Zerschlagen erhalten waren. Die Versuche beweisen also auf das Deutlichste, dass das feste Metall specifisch leichter als das flüssige bei gleicher Temperatur ist.

Unser Wunsch ging nun dahin, auch für das Antimon das Verhältniss der Dichten des festen und flüssigen Metalls zu bestimmen. Die darauf gerichteten Versuche belehrten uns indessen, dass wir dies Ziel nicht erreichen würden; einerseits war die Weite des Tiegels zu gering, um mit einer Zange schwimmende Stücke leicht herausheben zu können, andererseits legte sich an den Spitzen der Zange beim Eintauchen eine so beträchtliche Menge Antimon fest, dass der Gebrauch der Zange sehr erschwert wurde. Indessen wollen wir doch einen Versuch erwähnen, welcher geeignet ist, das vorher genannte Resultat zu befestigen. Bei gewöhnlicher Temperatur ist das specifische Gewicht des Eisens grösser als dasjenige des Antimons; das von uns benutzte Antimon hatte bei 15° das specifische Gewicht 6,750 bezogen auf Wasser gleicher Temperatur; dieser Werth stimmt mit dem von anderen Beobachtern gefundenen gut überein. Wir überzeugten uns nun zunächst, dass das Gleiche auch bei der Schmelztemperatur des Antimons zutrifft, indem wir ein kleines Eisenstäbchen in das flüssige Antimon eintauchten; dasselbe kam nicht wieder zur Oberfläche, ein Beweis, dass es specifisch schwerer, als das flüssige

Antimon ist. Es wurde nun ein Eisenstäbchen, welches fast die Länge des Durchmessers der schon benutzten Kugelform hatte, in diese eingesetzt und flüssiges Antimon um dasselbe gegossen. Dass wir so eine specifisch schwerere Combination erhielten, wurde noch direct durch die Bestimmung des specifischen Gewichts nachgewiesen: wir fanden für das specifische Gewicht derselben 6,81, während das Antimon, wie früher angegeben, das specifische Gewicht 6,75 besass. Die geringe Steigerung der Dichte rührt davon her, dass nur eine kleine Eisenmasse eingeschlossen war. In der Kugel waren 10,9 g Antimon und 1,2 g Eisen enthalten; nimmt man für das specifische Gewicht des Eisens den Werth 7,8, so berechnet sich für das specifische Gewicht der Combination 6,85, ein Werth, welcher mit der Beobachtung 6,81 genügend übereinstimmt.

Wir haben vier solche Kugeln, welche Eisen enthielten, hergestellt und bei allen das gleiche Resultat erhalten: Die Kugeln kamen nach dem Untertauchen sehr bald an die Oberfläche des flüssigen Antimons herauf und hielten sich dort längere Zeit, bis sie so weit abgeschmolzen waren, dass sie das Eisen nicht mehr zu tragen vermochten.

Aus allen diesen Versuchen geht mit Sicherheit hervor, dass das feste Metall Antimon specifisch leichter als das flüssige bei gleicher Temperatur ist. Ueber die Differenz der Dichten lässt sich nach dem Obigen nichts sicheres aussagen. Dass dieselbe aber nicht sehr klein ist, geht aus dem starken Auftrieb hervor, mit welchem die festen untergetauchten Massen wieder an die Oberfläche heraufsteigen.

Aus einem in dieser Hinsicht angestellten Vergleich mit den übrigen Metallen, möchten wir Antimon als in naher Uebereinstimmung mit Zinn hinstellen, dabei aber bemerken, dass der Auftrieb uns hier noch etwas kräftiger erschien, als derselbe beim Zinn auftrat.

§ 13. **Eisen.** Literatur.

Die Notizen über das Verhalten des Eisens beim Erhärten sind sehr zahlreich, sodass das folgende Literaturverzeichniss keinen Anspruch auf Vollständigkeit erheben

kann. Réaumur (§ 2) ist von der Ausdehnung des Eisens im Momente der Erstarrung überzeugt; die Ursache, „warum sich das Eisen so gut giesst“ (der Titel seiner Arbeit) ist ihm eben jene Ausdehnung, welche die Anschmiegung, die Einpressung in das Détail der Form hervorruft. Marx (§ 4) behauptet in einer seiner früheren Arbeiten auf die Auctorität von Karsten[1]) hin Volumenverminderung, berichtet aber in seiner dritten Arbeit über im Jahre 1839 ausgeführten Schwimmversuche, welche für Ausdehnung im Momente der Erhärtung sprechen. Karmarsch (§ 8) findet ebenfalls Volumenvermehrung. Wichtige, oft citirte Versuche wurden im Auftrage einer Versammlung sächsischer Ingenieure von Centner[2]) ausgeführt. Er constatirt zunächst, dass kaltes Gusseisen um $^1/_{28}$ schwerer sei, als das gleiche Volumen flüssiges, eine Thatsache, die weder für noch gegen Ausdehnung im Momente der Erstarrung spricht. Aus dem Umstande, dass unter gleich schweren Stücken plattenförmige schwammen, während zu Würfeln und Cylindern geformte untersanken, schliesst Centner, dass die Form der festen Stücke das Entscheidende sei, insofern nur leicht tragbare Platten schwimmen, nicht aber Körper mit relativ geringerer Oberfläche. Als tragende Kräfte wirken nach ihm aufsteigende Strömungen und Gasexhalationen. Es hat namentlich H. O. Lang[3]) diese Versuche und Centner's Schlussfolgerungen aus denselben einer Kritik unterworfen, indem er theils den Experimenten eine Reihe anderer mit gegentheiligem Resultate aus der Literatur entgegenstellt, theils den Hauptgrund des Misslingens der Schwimmversuche bei den Stücken mit relativ kleinerer Oberfläche in einer mangelhaften Durchwärmung findet, sodass eben immer wieder kaltes Festes mit heissem Flüssigen verglichen wird, und nicht möglichst gleich temperirtes Material. Besonders deutlich betont auch Millar[4]) die Nothwendigkeit der Durchwärmung des festen

1) Karsten, Berl. Monatsber. 1832 (uns nur im Auszuge bei Marx bekannt).

2) Centner, Civilingenieur **9.** p. 219. 1863.

3) Lang, Zeitschr. f. d. ges. Naturwissensch. 1875. Januarheft.

4) Millar, Nature **16.** p. 23. 1877.

Metalls, indem er constatirt, dass nur heisse Stücke sofort schwimmen, kalte aber nach dem Untersinken erst dann aufsteigen, wenn die Durchwärmung sich vollzogen hat, Versuche, die er zuerst mit Gusseisen vornahm und später[1]) auf Gussstahl ausdehnte. Millar's Experimente mit Eisen sind, ohne dass wir sie vorher gekannt hätten, diejenigen in der gesammten Literatur, welche mit unseren eigenen qualitativen Versuchen (Fundamentalversuch) nach Anordnung, Effect und Ausdeutung am meisten übereinstimmen. Schon früher, als Millar, stellte R. Mallet[2]) eine Reihe von Experimenten an, die theilweise sich auf Vergleichungen der specifischen Gewichte des flüssigen und erkalteten Gusseisens beziehen, für die Frage nach Ausdehnung und Zusammenziehung im Momente der Erhärtung also irrelevant sind, theilweise aber die angedeutete Frage durch folgende Anordnung zu lösen suchen. Von zwei eisernen Hohlkugeln, etwa 25 cm im Durchmesser und mit 3,8 cm dicken Wandungen, welche beide bis zur hellen Rothgluth erhitzt worden waren, wurde die eine leer, die andere mit flüssigem Gusseisen gefüllt, der Abkühlung unterworfen. Darauf constatirte er durch Messungen der äusseren Dimensionen der Kugeln von 30 zu 30 Minuten, dass beide Gefässe, das leere sowohl, als das mit Eisen gefüllte, einem gleichen Gange ununterbrochener Zusammenziehung unterlagen, dass ferner nach dem Erkalten die Oberfläche des Gussstückes die Innenseite des damit gefüllten Gefässes dicht berührte und endlich, dass die innere Partie des Gussstückes sich nach dem Erkalten weniger dicht, als die äussere herausstellte (Zahlen werden nicht angegeben). Hieraus schliesst Mallet auf ein ununterbrochenes Zusammenziehen des Gussstückes von dem flüssigen Zustande an durch den Punkt des Erhärtens hindurch bis zur Erkaltung auf Lufttemperatur. Die Erscheinung des Schwimmens festen Eisens in flüssigem leugnet Mallet nicht, führt sie aber auf die Wirkung einer ganz besonderen Kraft zurück, wie in § 16 noch weiter besprochen

1) Millar, Nature **18.** p. 464. 1878.
2) Mallet, Phil. Mag. (4) **49.** p. 231. 1875.

wird. Gegen diese Versuche Mallet's tritt A. Ledebur[1]) mit einem Experiment auf, welches sehr überzeugend für die Ausdehnung im Momente der Erhärtung spricht. Er stellte eine Gussform aus zwei durch Federn aneinander gedrückten Hälften dar. Die Form blieb geschlossen, solange das Eisen in derselben noch flüssig war, öffnete sich etwas bei der Erstarrung und schloss sich, der Zusammenziehung des festen Körpers entsprechend, bei der weiteren Abkühlung wieder vollständig.

§ 14. Eisen. Experimente.

Dem gütigen Entgegenkommen des Hrn. Fabrikanten Stotz in Stuttgart verdanken wir die Gelegenheit zum Experimentiren mit Eisen, welches wir mit den uns in Hohenheim zu Gebote stehenden Mitteln nicht zum Schmelzen bringen konnten. Die hohe Schmelztemperatur liess es nicht zu, einen anderen Versuch als den sogenannten Fundamentalversuch (Eintauchen eines festen Stückes in die flüssige Masse, Unterstossen und Constatirung des Auftriebes) anzustellen. Dieser aber gelang bei Eisen in glänzendster Weise, wobei wir zu erwähnen nicht unterlassen wollen, dass uns dieser Erfolg vom Fabrikherrn, den Werkmeistern und den Arbeitern auf das Bestimmteste vorausgesagt wurde: war ihnen doch das Schwimmen des festen Körpers in dem flüssigen eine wohlbekannte, oft beobachtete Thatsache. Ausdrücklich aber müssen wir gegenüber den früher erwähnten Versuchen von Centner constatiren, dass das Aufsteigen ausnahmslos eintrat, aber erst um so später erfolgte, je längere Zeit die Stücke zu ihrer Durchwärmung in Anspruch nahmen. Die Versuche wurden mit einem Graphittiegel, welcher etwa 38 Kilo Eisen enthielt, nach Herausnahme des Tiegels aus dem Ofen angestellt.

§ 15. Kupfer. Literatur und Experimente.

Kupfer wird von Réaumur (§ 2) unter die bei der Erhärtung sich zusammenziehenden Körper gerechnet, er betont aber ausdrücklich den geringen Werth dieser Vo-

1) Ledebur, Dingler's Journ. 277. p. 244. 1875.

lumenverminderung, sei sie doch geringer, als bei Zinn und bei diesem wieder geringer, als bei Blei. Karsten (§ 13) gibt Ausdehnung zu, glaubt sie aber auf Bildung von Hohlräumen im erhärteten Material zurückführen zu sollen. Kopp (§ 1), dem wir zahlreiche Nachweise der älteren Literatur über die ganze vorliegende Frage verdanken, registrirt die Angabe der Ausdehnung, nennt aber die Erscheinung unsicher, weil Kupfer an der Oberfläche Sauerstoff condensire.

Unsere eigenen Experimente, welche ebenfalls bei Hrn. Stotz ausgeführt wurden, mussten sich auf den „Fundamentalversuch“ beschränken, der bei vielfältiger Wiederholung in voller Deutlichkeit gelang, wiederum vorausgesagt durch das gesammte Fabrikpersonal. Auch hier gilt die Bemerkung, dass eine vollkommene Durchwärmung vorausgegangen sein muss, ehe das Aufsteigen erfolgt. Zu den Experimenten diente eine Masse von etwa 45 Kilo Kupfer, aus der die nothwendigen Gussstücke unmittelbar vor dem Versuche hergestellt waren.[1])

§ 16. Versuchsresultate.

Von den acht der Untersuchung unterworfenen Metallen (Zinn, Blei, Zink, Wismuth, Cadmium, Antimon, Eisen, Kupfer) zeigten sechs (Zinn, Zink, Wismuth, Antimon, Eisen, Kupfer) bei dem sogenannten Fundamentalversuch vollkommen deutlich, dass der Uebergang vom flüssigen zum festen Zustande mit einer Ausdehnung verbunden ist, dass also das Metall im festen Aggregatzustande ein kleineres specifisches Gewicht besitzt, als das gleich temperirte flüssige. Bei dreien der untersuchten Metalle (Zinn, Zink und Wismuth) gelang es, annähernde Werthe für die Grösse der Ausdehnung zu gewinnen.

Zwei Metalle (Blei und Cadmium) liessen eine sichere Entscheidung nicht zu. Warum wir trotzdem glauben, dass auch hier der Uebergang in den flüssigen Zustand mit

1) Wir haben, Dank einem freundlichen Anerbieten des Hrn. Oberbergrath von Xeller, Vorstandes der k. Münze zu Stuttgart, Aussicht, in nächster Zeit unsere Untersuchungen auf Silber und Gold auszudehnen.

einer Zusammenziehung verbunden ist, haben wir bereits früher (§ 5 u. § 10) ausgesprochen. Dort haben wir auch die besonderen, gerade diesen Körpern eigenthümlichen Verhältnisse näher erwähnt, welche das zu untersuchende Verhalten weniger deutlich hervortreten lassen müssen.

Es spricht daher von den acht untersuchten Metallen keines für die Richtigkeit des Satzes: „Die Körper ziehen sich beim Uebergange aus dem flüssigen in den festen Aggregatzustand zusammen.“ Unzweifelhaft gehören sechs, vielleicht sogar alle acht zu den Ausnahmen von diesem Satze. In der Literatur finden sich über sonstige Metalle ausser den bereits oben behandelten nur noch über Silber und Gold kurze Notizen, welche aber die begründenden Experimente nicht des Näheren angeben. Wenn man daher sich nur auf die vorliegenden Thatsachen stützt, so muss man als Regel über das Verhalten der Metalle im Momente des Ueberganges aus dem flüssigen in den festen Aggregatzustand den Satz aufstellen: „Die Metalle dehnen sich im Momente des Erstarrens aus, sodass das feste Metall weniger dicht, als das flüssige gleicher Temperatur ist.“ Denn diesem Satze, welcher dem früher angenommenen gerade entgegengesetzt formulirt ist, folgen zweifellos die Mehrzahl der untersuchten Metalle[1]): was früher als Ausnahme galt, wird hierdurch zur Regel.

Die Frage liegt nahe, wie kam es, dass bei den bisherigen Untersuchungen so oft das Gegentheil von unseren Folgerungen aus dem Verhalten der Körper abgeleitet wurde. Nach den Erfahrungen bei unseren eigenen Experimenten und den Schwierigkeiten, die wir selbst bei denselben zu überwinden erst lernen mussten, sind wir geneigt, den Hauptgrund der Irrthümer in der mangelhaften Rücksicht zu finden, welche bei der Untersuchung der Frage auf die gleiche Temperirung der Flüssigkeit und des festen Körpers genommen

1) Dieser Satz bleibt auch dann richtig, wenn Silber und Gold beim Erstarren eine Volumenverminderung erfahren sollten. Uebrigens wird fast ausnahmslos von diesen Metallen angegeben, dass das feste in dem flüssigen schwimmt, ohne zwar den Grund dieser Erscheinung in Dichtigkeitsunterschieden anzunehmen.

wurde. Ist die Differenz der specifischen Gewichte für die verschiedenen Aggregatzustände gering, und ist ferner der Ausdehnungscoëfficient beider gross, so muss die Temperatur des festen und flüssigen Körpers möglichst nahe zusammenfallen, um die Erscheinung des Schwimmens, resp. Aufsteigens des festen Körpers im flüssigen zu zeigen. Je grösser die Differenz der Dichtigkeiten derselben Substanz in den verschiedenen Aggregatzuständen, um so weniger ängstlich wird die Gleichheit der Temperatur zwischen Festem und Flüssigem anzustreben sein, um so leichter wird die Erscheinung zur Beobachtung kommen und selbst bei oberflächlichster Behandlung nicht wohl übersehen werden können. So namentlich bei Eis und Wasser, wo die Differenz gegen 10 Proc. beträgt, und selbst stark abgekühltes Eis — wie aus den betreffenden Coëfficienten hervorgeht — auf weit über dem Schmelzpunkt hinaus erwärmtem Wasser noch schwimmt.

Endlich sei des Einwandes gedacht, der zwar an der Erscheinung des Schwimmens des Festen in dem Flüssigen selbst nicht zweifelt, zur Erklärung aber andere Momente, als Dichtigkeitsunterschiede herbeizieht, so besonders Exhalationen von Gas, welches bei der Erhärtung des Metalls an der Oberfläche desselben mechanisch gebunden wurde und nun bei der Abschmelzung als tragende Kraft wirkt. Wir haben uns niemals, trotz sorgfältigster Prüfung, überzeugen können, dass dieses Moment bei unseren Experimenten mitgewirkt habe, und dürfen hier auf die an mehreren Stellen unserer Arbeit (§ 5 und § 10) niedergelegten Bemerkungen hinweisen. Besonders möchsten wir noch hervorheben, dass die festen Metallstücke, deren Oberflächentheile, an denen sich das Gas verdichtet, vollständig abgeschmolzen sind, und deren Volumen infolge dessen auf weniger als $^1/_5$ des ursprünglichen reducirt wurde, die fraglichen Erscheinungen (Aufsteigen in der flüssigen Masse etc.) vollkommen deutlich zeigten.

Wohl am meisten gekünstelt ist Mallet's[1]) Erklärungsweise der Erscheinung des Schwimmens. Er nimmt eine

1) Vgl. § 13.

besondere zurückstossende Kraft (repellent force) an, die zwischen dem festen und flüssigen Metall zur Wirkung kommt, und deren Grösse einmal von der Differenz der Temperaturen zwischen dem Festen und dem Flüssigen, dann aber namentlich von dem Verhältniss der wirksamen Oberfläche (effective surface) zum Volumen des schwimmenden Körpers abhängt. Unter wirksamer Oberfläche versteht er die Projection der eingetauchten Oberfläche des schwimmenden Körpers auf die Horizontalebene. Diese von Mallet zur Interpretation seiner Versuche eingeführte Kraft ist nur im Stande das Schwimmen eines Körpers, welcher mit seiner Oberfläche theilweise aus der flüssigen Masse herausragt, zu erklären. Sobald aber der Körper von allen Seiten durch die flüssige Masse umgeben ist, kann die Kraft Mallet's unter Voraussetzung einer überall gleichen Temperatur, zum Schwimmen oder Aufsteigen des Körpers nichts beitragen, weil sie, von oben gerade so stark wie von unten wirkend, in ihren Resultaten nothwendig gleich 0 ist.

Wir sind geneigt, die Herbeiziehung solcher gesuchter Erklärungsweisen des Schwimmens festen Materials im Flüssigen geradezu auf den Einfluss der Auctorität des Satzes von der Zusammenziehung der Körper durch Wärmeverlust zurückzuführen: Hat ja in der That die als Einzelheit an einem vereinzelten Körper zufällig einmal beobachtete Erscheinung kaum eine Berechtigung zum Zweifel an der Richtigkeit des Satzes. Jetzt aber — so meinen wir — hat sich das numerische Verhältniss zwischen Bestätigungen und Ausnahmen wesentlich verändert, ja für die Metalle umgekehrt.

§ 17. Verhalten der Legirungen und Silicate.

Legirungen wurden besonders von Marx (§ 4) in grösserer Anzahl untersucht. Für die mit Wismuth fand er fast ausnahmslos Ausdehnung im Momente der Erstarrung, nur bei der Blei-Wismuth-Legirung mit vorwaltendem Blei trat umgekehrt Zusammenziehung ein. In Bezug auf Neusilber wird mehrfach Ausdehnung angegeben; Whitley[1]) fand

1) Whitley, Nature **18**. p. 397. 1878.

solche beim Messing (eine Angabe, die wir nach eigenen Experimenten bestätigen können). Kopp behandelt die Rose'sche Legirung besonders ausführlich und constatirt für sie einen ganz eigenthümlichen Gang der Ausdehnung und Zusammenziehung, sodass bei etwa 59° ein Maximum des Volumens der festen Legirung liegt. Von da ab zieht sich das feste Metall bei wachsender Temperatur zusammen, soweit die Beobachtungen Kopp's reichen, nämlich bis zu 94°. Im flüssigen Zustande, welcher von der Temperatur 103,3° an beobachtet wird, tritt mit wachsender Temperatur wieder Ausdehnung ein. Aus diesen Beobachtungen schliesst Kopp, dass während des Schmelzens, welches nicht bei einer bestimmten Temperatur, sondern in dem Intervall von 95 bis 98° vor sich geht, eine Volumenzunahme von 1,55 Proc. stattfindet.

Eine directe Untersuchung, nach Art der von uns befolgten Methode, ist für das Rose'sche Metall nicht sicher ausführbar, weil ein allmählicher Uebergang des festen in den flüssigen Zustand eintritt. Auch sonstige Legirungen zeigen gewisse Abnormitäten gegenüber den einfachen Metallen; so beobachtete Rudberg[1]) bei einer Untersuchung der latenten Wärme des Bleies und Zinns, sowie ihrer Legirungen nach der Erkaltungsmethode, „am Thermometer von 10 zu 10 Graden und wurde dabei zu dem merkwürdigen Resultat geleitet, dass während das Thermometer bei den einfachen Metallen (bei ihrem Festwerden) auf einem festen Punkte verweilte, es bei den Legirungen auf zwei verschiedenen Punkten stehen blieb: auf einem, der für alle Legirungen dieser Art durchaus derselbe war, und auf einem anderen, der sich mit dem Verhältniss zwischen beiden veränderte.“ Ferner sagt Marx[2]): „Einige mal begegnete mir, dass ein öfter eingeschmolzenes Stück die Erscheinungen des Ausdehnens viel schwächer, als zuerst, an sich darthun liess,“

1) Rudberg, Schweigger-Seidel Jahrb. d. Chem. u. Phys. **60**. p. 13. 1830.

2) Marx, Schweigger-Seidel, Jahrb. d. Chem. u. Phys. **58**. p. 462. 1830.

und an einer anderen Stelle[1]) bei der Besprechung der Legirungen von Wismuth, Blei und Zink: „Auch hier hatte sich ein mehr wismuthhaltiger Theil unten hin und oben darauf mit einem scharfen Abschnitt ein mehr zinnhaltiger angesetzt."

Diese Beobachtungen zeigen, dass bei den Legirungen der Vorgang des Schmelzens mit sehr eigenthümlichen Erscheinungen verbunden ist, dass insbesondere die Homogenität der geschmolzenen Masse nicht sicher garantirt ist. Hieraus geht hervor, dass ein festes Stück einer Legirung, auch wenn es als Gussstück aus der flüssigen Masse gewonnen wurde, nicht nothwendig mit dem übrig bleibenden Theile identisch ist. Dieses Verhalten bestimmte uns, von der Untersuchung der Legirungen abzustehen.

Ein ganz besonderes Interesse bietet namentlich im Hinblick auf geologische Hypothesen das Verhalten der Silicate im Momente der Erhärtung dar. Nach Bischof's[2]) oft citirten Versuchen glaubt man ziemlich allgemein den natürlichen kieselsauren Verbindungen bei der Erstarrung eine sehr bedeutende Zusammenziehung (20 bis 25 Proc.) zuschreiben zu müssen. Es hat diese Versuche namentlich Lang[3]) einer Kritik unterworfen, welche darin gipfelt, dass dieselben jene ihnen von anderer Seite (nicht von Bischof selbst) zugeschriebene Beweiskraft entbehren. Es hat ferner Forbes[4]) gezeigt, dass die Zusammenziehung der Silicate bei der Erstarrung „nicht so bedeutend ist, als man allgemein glaubt". Auch die von Mallet[5]) angestellten Versuche ergaben viel geringere Werthe (1,5 bis 6 Proc.) für die Zusammenziehung, und Whitley[6]) behauptet für Basalt und Eisenschlacke geradezu das Gegentheil, nämlich nicht unbe-

1) l. c. p. 470.

2) Bischof, Wärmelehre des Erdinnern. p. 368. 1837. Jahrb. für Miner. p. 8. 1843.

3) Lang, Zeitschr. f. d. ges. Naturwissensch. 1873. Januar.

4) Forbes, Chem. News. p. 6. 1868.

5) Mallet, Phil. Trans. **168.** p. 147. 1873. Phil. Mag. (4) **49.** p. 231. 1875.

6) Whitley, Nature **18.** p. 397. 1878.

deutende Ausdehnung, indem er das feste Material in dem flüssigen schwimmen und aufsteigen sah. Siemens[1]) beweist aus Experimenten mit Glas, dass dasselbe mit wachender Temperatur nicht ununterbrochen sein Volumen vergrössert, dass vielmehr das Glas im zähflüssigen Zustande dichter als im festen ist.

Von ganz anderer Seite ausgehend, sucht Lang[2]) es wahrscheinlich zu machen, dass sich die Silicate im Momente der Erstarrung ausdehnen. Er schliesst aus mikroskopischen Untersuchungen von Basalt im Vergleich mit Gyps, dass die Absonderungsgestalten der Silicatgesteine nicht durch Contraction, sondern durch Druck verursacht sind, ein Druck, welcher im Momente der Erstarrung durch Ausdehnung zu Stande kommt.

Wir selbst sind nicht in der Lage, direct etwas zur Entscheidung der Frage beitragen zu können. Der Nachweis des Schwimmens und Aufsteigens eines festen Stückes im flüssigen Materiale misslang bei dem einzigen Silicate, mit welchem wir experimentirten: Hochofenschlacke von Wasseralfingen. Es konnte die Schlacke nur in einen zähflüssigen Zustand versetzt werden, sodass wegen dieser Dickflüssigkeit die Untersuchung nach unserer Methode unausführbar war. Aus gleichem Grunde können wir auch unter den Beweisen für Ausdehnung der Silicate ein von Marx[3]) nach Abich berichtetes Verhalten natürlicher Lava nicht verzeichnen. Abich warf nämlich auf noch fliessende Lava Klumpen erhärteten Materials, welche auf der Oberfläche „ohne auch nur einen Eindruck hervorzurufen", weitergetragen wurden, eine Thatsache, die offenbar hinsichtlich der Dichtigkeitsunterschiede nichts beweist. Sollte es übrigens durch noch bedeutendere Hitzegrade, als wir erreichen konnten, gelingen, die Schlacke dünnflüssig herzustellen, so würde eine etwaige Constatirung blossen Untersinkens des Festen im Flüssigen nichts gegen eine Ausdehnung im Momente der Er-

1) Siemens, Berl. Monatsber. p. 558. 1878.

2) Lang, Jahreshefte d. Vereins f. vaterländ. Naturk. in Würtemb. **31.** p. 336. 1875.

3) Marx, Journ. f. prakt. Chem. **22.** p. 142. 1841.

starrung aussagen, im Hinblick auf die offenbar nicht unbedeutende Differenz der Temperaturen zwischen den beiden zu vergleichenden Materialien.

Wenn Lang den Satz von der Zusammenziehung der Silicate beim Erstarren einen „schlecht fundirten“ nennt, einmal weil die speciell mit Silicaten angestellten Experimente nicht stichhaltig seien, ausserdem aber, weil das Verhältniss auch bei den als analog beigezogenen Körpern, zu denen er besonders die Metalle rechnet, noch nicht genügend festgestellt sei, so glauben wir durch die vorliegende Arbeit zur Erschütterung der Fundirung noch mehr beigetragen zu haben dadurch, dass wir nachwiesen, wie einige der als analog herbeigezogenen Körper sich nicht zusammenziehen, sondern ausdehnen. Nimmt man aber eine Ausdehnung auch der Silicate im Momente der Erhärtung an, so beweisen Siemens[1]) gegen Thomson[2]), Lang[3]) gegen Mallet[4]), dass der Hypothese von der Existenz eines festen Erdkernes durch diese Annahme eine wesentliche Stütze entzogen wird.

Hohenheim, November 1880.

Nachschrift. Aus dem „Naturforscher“ vom 4. Dec. 1880 ersehen wir, dass Hr. Th. Wrightson das Gusseisen untersucht hat und zu dem Resultate gelangt ist, dass dasselbe sich in Bezug auf seine Volumenänderung beim Uebergange aus dem festen in den flüssigen Zustand wie das Eis verhält. Es gelang ihm auch, quantitativ die Volumenänderung zu bestimmen, und ist durch diese Arbeit wohl jeder Zweifel über das Verhalten des Eisens gehoben.

Hohenheim, Februar 1881.

---

1) Siemens, Berl. Monatsber. 1878. p. 570.
2) Thomson, Phil. Trans. **153.** p. 573. 1863.
3) Lang, Gött. Anz. p. 1614. 1875.
4) Mallet, Phil. Trans. **163.** p. 147. 1873.

IV. *Thermochemische Untersuchungen;* *von Prof. Carl von Than.*

(Vorgetragen in der Sitzung der ungar. Acad. d. Wiss. vom 14. Febr. 1881.)

Im Jahre 1877 habe ich der ungarischen Academie der Wissenschaften die Resultate meiner ersten Versuche vorgelegt[1]), deren Zweck es war, mit Benutzung der vorzüglichen calorimetrischen Methode von Bunsen die Verbrennungswärme der Gase bei constantem Volumen genau zu messen. Seither gewonnene Erfahrungen haben mich überzeugt, dass die damals befolgten Verfahren Fehlerquellen enthalten, welche beseitigt werden müssen, wenn man den höchsten Grad der Genauigkeit zu erlangen wünscht.

Bei diesen ersten Messungen suchte ich den Einfluss der Unreinlichkeiten des Schnees dadurch auszugleichen, dass ich mittelst eines Manometers unmittelbar einen Druck auf das Eis des Calorimeters einwirken liess. Auf diese Art waren die Wandungen des Calorimeters einem von Zeit zu Zeit veränderlichen Drucke ausgesetzt, dem die Elasticität des Glases so träge folgte, dass das Volumen desselben zwar unbedeutenden, aber fortwährenden Schwankungen unterworfen war. Ausserdem war es mit Schwierigkeiten verbunden, den Stand des Quecksilberfadens, namentlich aber die Temperatur derselben behufs der Correction mit der wünschenswerthen Schärfe zu bestimmen. Ebenso ungenügend war die Messung des Druckes der Gase mit Hülfe eines Fortin'schen Barometers. Hierzu gesellte sich noch, dass die verhältnissmässig kleinen Dimensionen des Calorimeters nicht gestatteten, grössere Mengen der brennbaren Gase anzuwenden. Aus diesem Grunde können die erwähnten Versuche keine grosse Genauigkeit beanspruchen und müssen blos als eine erste Annäherung betrachtet werden.

Für die Bestimmung der Fundamentalwerthe der Thermochemie ist es von grosser Wichtigkeit, die Begründung solcher Methoden, welche die Messung der chemischen Energie

1) v. Than, Chem. Ber. **10.** p. 947. 1877. Beibl. **2.** p. 25. 1878.

der gasförmigen Körper mit möglichst grosser Genauigkeit gestatten. Der Zweck der gegenwärtigen Arbeit war hauptsächlich die Verbesserung der Methode mit möglichster Vermeidung der oben erwähnten Fehlerquellen. Zugleich habe ich viel Sorgfalt auf eine genaue Bestimmung der chemischen Energie des Knallgases verwendet. Dies schien mir um so wünschenswerther, da die bisherigen Angaben nicht unbedeutend voneinander abweichen, welcher Umstand wohl hauptsächlich der Unvollkommenheit der befolgten Methoden zuzuschreiben ist.

Im Princip unterscheiden sich meine gegenwärtigen Versuche von den früheren nicht. In einem geschlossenen Gefässe wurde eine genau gemessene Menge Knallgas innerhalb des Bunsen'schen Eiscalorimeters verbrannt. Die erzeugte Wärme wurde aus dem Gewichte des Quecksilbers bestimmt, welches aus einem vorgelegten Gefässe in das Calorimeter eingesogen worden ist. Ein grosses Eiscalorimeter wurde in einem anderen Calorimeter von noch viel grösseren Dimensionen, welches ich seinem Zwecke nach „Thermostat" nennen will, hineingestellt. Durch Veränderung der Höhe der Quecksilbersäule des Thermostaten konnte man den Schmelzpunkt des darin enthaltenen Eises in beliebiger Weise erhöhen oder erniedrigen. Auf diese Art gelang es, jeden Einfluss des verunreinigten Schnees vom Calorimeter vollkommen fern zu halten, ohne dass man auf die Wände des Calorimeters auch nur den geringsten Druck ausgeübt hatte, welche die Sicherheit der früheren Messungen beeinträchtigte.

Beschreibung der Apparate. Das Bunsen'sche Eiscalorimeter *a* (Taf. I Fig. 1), dessen gesammte Höhe etwa 50 cm betrug, und deren innere Eprouvette beiläufig 220 ccm fasste, war am oberen Ende in einen mit Kautschuk gefütterten Messingring gefasst. Der Ring hatte drei vorspringende Arme aus starkem Messingblech, mittelst deren das calorimeter in unveränderlicher Lage senkrecht in den mit zweiprocentiger Salzlösung gefüllten inneren Gefäss des Thermostaten aufgehängt war. Sowohl der Thermostat als auch das Calorimeter waren mit einem Deckel aus Guttapercha

bedeckt, damit das Hineinfallen von Schnee und die Wärmestrahlung verhindert werde. Das aufsteigende, Quecksilber enthaltende Rohr des Calorimeters war über den Deckel des Thermostaten horizontal aus dem Eisschranke hinausgeführt. Dieses Rohr war ausserhalb des Schrankes mit einem kleinen Glashahne versehen, nach welchem das Rohr, rechtwinklig umgebogen, in der von den Herren Schuller und Wartha beschriebenen Spitze[1]) endigte. Diese Spitze tauchte hier in ein kleines, Quecksilber enthaltendes und gewogenes Gefäss c, welches zur Vermeidung der capillaren Depression einen Durchmesser von 4 cm hatte. Bei Anwendung von grossen Calorimetern fand ich es für unerlässlich, dass beim Auswechseln dieser Gefässchen der kleine Hahn geschlossen wird, und dass das Niveau des Quecksilbers immer in derselben Höhe erhalten wird. Zu diesem Behufe war an die Glasröhre ein senkrechter Glasfaden γ mit feiner Spitze angeschmolzen. Bei jeder Einstellung musste diese Spitze die Oberfläche des Quecksilbers gerade berühren. Zur Erleichterung der Einstellung war das Quecksilbergefäss auf ein Tischchen gestellt, welches mittelst einer Zahnstange vertical bewegt werden konnte. Ohne die erwähnte Vorsichtsmassregel kann durch die Druckdifferenzen während des Abhebens der Gefässchen eine derartige Volumenänderung im Calorimeter eintreten, welche eine ganz genaue Messung vollständig vereitelt. Das Quecksilbergefässchen sowohl wie das Tischchen waren mit einem kleinen Glasgehäuse überdeckt, unter welchem ein Thermometer aufgestellt war. Zufolge der Aenderungen der äusseren Temperatur ist die Menge des in der Rohrspitze enthaltenen Quecksilbers etwas verschieden. Bei genauen Messungen muss man daher hier eine kleine Correction ausführen.

Der Thermostat b ist, wie schon oben erwähnt, nichts anderes als ein Calorimeter von sehr grossen Dimensionen. Derselbe besteht aus zwei ineinander geschliffenen Theilen, welche von den Herren Greiner und Friedrichs in vorzüglicher Ausstattung hergestellt waren. Zwischen dem

1) Schuller u. Wartha, Wied. Ann. 2. p. 361. 1877.

Schliffe der beiden Theile bei *d* war eine sehr dünne Schicht von Guttapercha (sogen. Gichtpapier) angebracht, welches bei vorsichtigem Erwärmen schmolz, wodurch ein sehr vollkommener luftdichter Schluss erzielt wurde. Sonst war derselbe in derselben Weise wie das Calorimeter mit im Vacuum ausgekochten Quecksilber und Wasser angefüllt. In das innere Gefäss des so vorbereiteten und in einem entsprechenden Gestell befestigten Thermostaten gab man eine passende Menge concentrirter Kochsalzlösung und erzeugte in dem aufsteigenden dünnen Rohr des Thermostaten mittelst der Wasserluftpumpe ein Vacuum. Während dieser Operation wurde im inneren Gefässe des Thermostaten eine mit einer Kältemischung gefüllte Eprouvette fortwährend auf und nieder bewegt und von Zeit zu Zeit die Kältemischung erneuert, wodurch das Wasser des äusseren Gefässes gefror. Das Vacuum begünstigt ausserordentlich das Gefrieren, welches sich in dieser Weise schon im Verlaufe von etwa 20 bis 30 Minuten eingestellt hat, obwohl der Thermostat beiläufig 2,5 l Wasser enthielt. Ausserdem erfolgt das Gefrieren im Vacuum nicht so plötzlich wie sonst, sondern so allmählich, dass man die Zersprengung des Gefässes gar nicht zu befürchten hat. Das aufsteigende, Quecksilber enthaltende Glasrohr des Thermostaten stand an dem Ende, welches aus dem Eisschranke hervorragte, mit Hülfe einer in Leinwand eingenähten Kautschukröhre mit einem kleinen Glasgefässe *f* in Verbindung. In diesem Glasgefässe endigte die Quecksilbersäule des Thermostaten. Das Glasgefäss war längs einer verticalen Millimeterscala verschiebbar, und konnte die Quecksilberkuppe mit Hülfe einer verstellbaren Nadel in bestimmte Höhen genau eingestellt werden. Auf diese Art war es sehr leicht, im Innern des Thermostaten immer denselben constanten Druck zu erhalten.

Der Eisschrank *e* bestand aus einem Kasten mit doppelten Wandungen aus weichem Holze. Der Hohlraum zwischen den Wänden war mit schlecht leitenden Hobelspänen ausgefüllt, während die ganze innere Oberfläche mit verlöthetem Zinkblech wasserdicht verkleidet war. Oben und seitlich unten war der Kasten mit dicht schliessenden

Thüren versehen, während durch seitliche Spalten, welche ebenfalls dicht verschlossen waren, die Röhren des Calorimeters und des Thermostaten hinausgeführt wurden. In diesem Schranke waren der Thermostat sammt dem Calorimeter in einem Gestelle aus hartem Holze unbeweglich aufgestellt. Das Wasser des schmelzenden Schnees wurde durch einen am Boden des Schrankes befindlichen Wasserverschluss *i* in ein darunter gestelltes Gefäss *h* abgeleitet. In dem Eisschranke wurde täglich gewöhnlicher unreiner Schnee in der Frühe nachgefüllt. Hat man hierbei dafür Sorge getragen, dass sich in dem Schnee keine Höhlen bilden, so schützt ein derartiger Eisschrank die Apparate vor dem Einflusse der umgebenden Temperatur in ganz vorzüglicher Weise.

Die Bunsen'sche Methode in ihrer ursprünglichen Form hat den Nachtheil, dass dieselbe eine grosse Menge chemisch reinen Schnees bedarf, und dass man mit derselben nur während einer sehr beschränkten Jahreszeit, nämlich während einiger Wintermonate, arbeiten kann. Der Uebelstand wegen der Beschaffung des vollkommen reinen Schnees lässt sich, wie die Herren Schuller und Wartha gezeigt haben, durch das einfache Mittel beseitigen, wenn man das Calorimeter in ein grosses, mit Wasser gefülltes Gefäss hineinstellt, an dessen Wandungen man eine Eisschicht erzeugt hat. Dieses Verfahren ist schon seiner Einfachheit wegen sehr werthvoll und wird in den meisten Fällen auch dem Zwecke entsprechen. Bei der Construction des oben beschriebenen Thermostaten war mein Zweck, nicht nur die Anwendung des reinen Schnees überflüssig zu machen, sondern ich beabsichtigte hauptsächlich, den Werth der Correctionen möglichst zu vermindern. Dies erstrebte ich namentlich deshalb, damit man bei der neuen Einrichtung auch geringere Wärmetönungen, die innerhalb einer Gasmasse stattfinden, noch mit Genauigkeit messen kann. Von wissenschaftlichem Standpunkte aus fand ich die Begründung eines solchen Verfahrens wichtig genug, um einige Mühe auf die Verwirklichung desselben zu verwenden. Eine derartige Verminderung der Correction zeigte sich um so nothwendiger, da man bei dem Studium der Wärmetönungen der Gase gezwungen

ist, Calorimeter von grossen, namentlich hohen Dimensionen anzuwenden. Bei solchen ist die Quecksilbersäule nothwendigerweise hoch, und unter dem Drucke derselben würde das Eis des Calorimeters fortwährend in solchem Grade schmelzen, dass der Correctionswerth desselben jedenfalls sehr gross, eventuell so gross wäre, dass er den ganzen zu beobachtenden Werth überschritte, namentlich wenn es sich um so geringe Wärmemengen handelte, welche z. B. bei der Messung der inneren Arbeit der Gase der Fall wäre.

Um zu zeigen, wie weit der Thermostat dem Zwecke entspricht, sei es mir erlaubt, aus meinem Beobachtungsjournal vom Jahre 1878 einige auf das Studium des Thermostaten bezügliche Angaben aus dem Monat April hier beizufügen.

V	*D*	*T*	*P*	*B*	*P*+*B*	*H*	*z*	*H*:*z*
1	14	15,4	596,1	757,0	1353,1	+2,34	123′	+0,0190
2	„	15,0	„	„	1353,1	+1,33	67′	+0,0198
3	15	15,0	„	758,6	1354,7	+1,21	60′	+0,0201
4	„	15,0	„	758,2	1354,3	+2,89	141′	+0,0205
5	„	14,6	591,1	757,1	1343,2	−2,32	144′	−0,0161
6	„	14,6	„	756,4	1347,5	−1,38	95′	−0,0145
7	16	15,0	593,7	753,7	1347,4	−0,15	215′	−0,0007
8	„	15,4	„	752,3	1346,0	−0,78	169′	−0,0046
9	17	15,6	„	753,7	1347,4	−0,99	343′	−0,0029
10	„	15,6	„	753,5	1347,5	−0,77	250′	−0,0031

In dieser Tabelle bedeutet *V* die fortlaufende Zahl der Versuche, *D* das Datum, *T* die Temperatur des Beobachtungszimmers, *P* die Höhe der Quecksilbersäule in Millimetern, welche auf dem Eise des Thermostaten lastete, *B* den Barometerstand in Millimetern, *P* + *B* den gesammten auf den Inhalte des Thermostaten lastenden Druck, *H* die Gesammtmenge des Quecksilbers in Milligrammen, welche während *z* Minuten im Calorimeter eingesogen oder hinausgedrückt worden ist. Endlich bedeutet *H*:*z* den Gang des Calorimeters, d. h. jene Quecksilbermenge in Milligrammen, welche während einer Minute aus dem Calorimeter ausgetreten oder in dasselbe eingetreten ist. Das +Zeichen bezieht sich auf das Gefrieren, während das —Zeichen das Schmelzen andeutet.

Auf das Abwägen der kleinen Quecksilbermengen wurde besondere Sorgfalt verwendet. Die Wägung wurde durch

Beobachtung der Schwingungen an einer vorzüglichen Wage von Rüprecht ausgeführt. Im Interesse der Genauigkeit wurden auf der zweiten Schale der Wage kleine, den ersteren ganz gleich gestaltete und mit nahezu denselben Quecksilbermengen gefüllte Gefässchen als Tara verwendet.

Aus den Zahlen der letzten Columne ersieht man, dass der Gang der Calorimeters beinahe vollkommen constant bleibt, so lange der auf den Inhalt des Thermostaten lastende Druck derselbe ist. Durch die Erhöhung dieser Quecksilbersäule erniedrigen wir den Schmelzpunkt des Eises im Thermostaten, das etwa schon vorhandene Gefrieren im Calorimeter wird daher zufolge dessen vermehrt; durch Verminderung der Quecksilbersäule findet dementsprechend eine Abnahme des Gefrierens statt. Befindet sich dagegen das Calorimeter schon von vornherein im Schmelzen, so bewirkt eine Erniedrigung des Druckes eine Abnahme des Schmelzens. Auf diese Art gelingt es leicht, durch einige mal wiederholte Einstellungen den Punkt zu treffen, bei welcher weder ein Schmelzen noch ein Gefrieren stattfindet. Diesen Punkt will ich den „neutralen Punkt“ nennen. Man sieht aus der obigen Tabelle, dass am 14. April, als die Quecksilbersäule des Thermostaten $P=596{,}1$ mm betrug, das durch Gefrieren aus dem Calorimeter hinausgedrängte Quecksilber per Minute 0,02 mg war. Dieser Werth blieb auch noch am anderen Tage constant. Als dagegen bei der fünften Beobachtung der Druck nur um 5 mm vermindert worden ist, änderte sich das Gefrieren des Calorimeters in Schmelzen um. Da das Schmelzen verhältnissmässig gross, nämlich $-0{,}0161$ per Minute war, so hob man am 16. den Druck um 2,6 mm. Hierauf verminderte sich das Schmelzen so weit, dass es für die Minute nur Tausendtel Bruchtheile des Milligramms betrug. Dieser Werth blieb in den nächsten Tagen constant und dem absoluten Werthe nach so gering, welcher innerhalb der gewöhnlichen Wägungsfehler lag.

Die obige Tabelle zeigt zugleich, dass der Gang des Calorimeters den Schwankungen des Barometers nicht unterworfen ist und blos von der Höhe der Quecksilbersäule des Thermostaten abhängt. Die Schwankungen des Barometers

wirken nämlich auf das Calorimeter und auf den Thermostat ganz gleichmässig, sie beeinflussen daher das Resultat nicht. Ebenso sind kleinere Schwankungen der Zimmertemperatur auf den Gang des Calorimeters ohne Einfluss. Die Beständigkeit, die das Calorimeter bei dieser Einrichtung zeigt, ist überraschend und beweist deutlich, dass der Thermostat dem oben gedachten Zwecke vollkommen entspricht.

Seine Function ändert sich auch dann nicht, wenn man zur Füllung des Eisschrankes sichtlich unreinen, mehrere Wochen an der Erde gelegenen Schnee verwendet, ja sogar auch dann nicht, wenn man den Schnee absichtlich mit so viel Kochsalzlösung befeuchtet, dass das aus dem Eisschranke abfliessende Wasser eine starke Trübung mit Silbernitrat hervorbringt. Der Gebrauch des Thermostaten macht uns daher nicht nur von dem reinen Schnee, sondern auch von der Jahreszeit vollkommen unabhängig, wenn man in einer Eisgrube über einen gehörigen Vorrath an zerkleinertem Eis, oder noch besser im Winter gesammelten Schnee verfügt. Bezüglich der Präcision kann man mit geringer Mühe einen beliebigen Grad erreichen. Bei richtiger Einstellung des Thermostaten und bei sorgfältiger Füllung des Eisschrankes ist die Erhaltung des neutralen Punktes so vollkommen, dass man bei gewöhnlichen Versuchen die Correction des Ganges des Calorimeters vernachlässigen kann. Es genügt vollständig, in ein paar Tagen einmal diesen Gang zu controliren. Nur wenn man den höchsten Grad der Genauigkeit zu erreichen wünscht, ist es nothwendig, die Correction jedesmal vor und nach dem Versuche zu bestimmen. Die Höhe der Quecksilbersäule, welche dem neutralen Punkte entspricht, ändert sich jedoch mit der Zeit. So fand ich bei denselben Apparaten im Jahre 1879, also ein Jahr später, dass zur Erreichung des neutralen Punktes eine nahezu um 400 mm höhere Quecksilbersäule erforderlich war, als im Jahre 1878. Was diese bedeutende Aenderung verursacht, kann ich zur Zeit mit Sicherheit nicht angeben, ich halte es aber für wahrscheinlich, dass dies grösstentheils daher rührt, weil nach längerer Zeit die Substanz des Glases im Calorimeter und im Thermostaten in ungleichem Maasse sich im

Wasser löst, daher auch der Schmelzpunkt des Eises in den beiden Gefässen in verschiedener Weise verändert wird. Uebrigens ist es auch möglich, dass andere Einflüsse mitwirken, namentlich bei den manchmal auch in kürzeren Zeiträumen wahrnehmbaren, dann aber sehr unbedeutenden Schwankungen. Ich glaube nach dem oben Angeführten, dass der Thermostat namentlich bei feineren Untersuchungen als eine werthvolle Verbesserung der calorimetrischen Methode angesehen werden kann.

Zur Verbrennung des Knallgases diente ein 1,2 m langes Glasrohr *r* (Taf. I Fig. 2) von 10 mm Durchmesser mit 1,5 mm Wandstärke. Das Rohr war vierfach umgebogen, sodass die gesammte Höhe etwa 30 cm ausmachte. Ich möchte dasselbe kurz als Wärmerevolver bezeichnen. Dies hatte, wie man aus der Fig. 2 ersieht, beinahe die ganze innere Eprouvette des Calorimeters ausgefüllt, in welcher es unter eine zweiprocentige Kochsalzlösung getaucht war. Damit das Calorimeter in dem neutralen oder in einem gegebenen Gleichgewichtszustande verharre, ist es unerlässlich, dass die Salzlösung der Eprouvette mit dem oberen Ende des Eiscylinders im Calorimeter genau in demselben Niveau *n* stehe. Steht die Salzlösung bedeutend höher oder niedriger, so stellt sich in beiden Fällen im Calorimeter eine kleine Zunahme der Schmelzung, wahrscheinlich infolge der Wechselwirkung der darüber stehenden etwas wärmeren Luftschicht ein. Das eine Ende des Wärmerevolvers war über dem Niveau des Wassers mit einem capillaren Glashahne verschlossen. Am anderen Ende war ein grösserer Hahn *c* angebracht, dessen Hülse, wie aus der Figur zu sehen, nach unten geschlossen und nach oben verlängert war, sodass das Wasser mit dem Schliffe nirgends in Berührung kommen konnte. Der Schlüssel des Hahnes war so lang, dass derselbe von aussen bei *k* mit Leichtigkeit umgedreht werden konnte.

Das Volumen des Wärmerevolvers zwischen den beiden Hähnen betrug 83,751 ccm. Die Ableitungsröhre des Wärmerevolvers *l* ging über dem Deckel des Calorimeters horizontal aus dem Eisschranke hinaus und führte zu einem auf-

geschliffenen Glaskölbchen *m* (Taf. I Fig. 1), welches Phosphorpentoxyd enthielt. Dasselbe wurde von Zeit zu Zeit gewogen, damit man die Menge des Wassers erfahren könne, welches durch das nachfolgende Auspumpen aus dem Wärmerevolver verdampft. Diese geringen Wassermengen wurden bei der Bestimmung des Volumens des verbrannten Knallgases berücksichtigt. Das von dem Kölbchen aufsteigende Gasleitungsrohr setzte sich in einem horizontalen Theil *n* fort, an welchem die folgenden vier Apparate angelöthet waren. 1. Ein grosses Manometer *o*, welches zur genauen Messung des Anfangsdruckes der zu verbrennenden Gase diente; 2. das Vacuumeudiometer *r*, welches zur Messung der nicht verbrannten Gase benutzt wurde; 3. eine Geissler'sche Quecksilberpumpe; und 4. der electrolytische Knallgasentwickelungsapparat *z*.

Das zur Bestimmung des Anfangsdruckes der Gase dienende Manometer *o* bestand aus einem grossen U-förmigen Rohr; dessen beide zu den Ablesungen bestimmten Schenkel einen inneren Durchmesser von 2 cm hatten, damit ein jeder Einfluss der Capillardepression beseitigt wurde. Nachdem das Ganze luftleer gepumpt worden war, hatte man das Manometer von *p* aus mit frisch ausgekochtem Quecksilber vorsichtig gefüllt. Nach wiederholtem Auspumpen wurden die letzten Spuren der Luft durch das Quecksilber bei *q* in das darüber vorhandene Vacuum hinausgedrückt und hierauf der Hahn *q* geschlossen. Sowohl zu Anfang, als auch nach Beendigung aller Versuche wurde das Manometer mit einem guten Geissler'schen Barometer verglichen und als tadellos befunden. Die Ablesungen geschahen immer mit einem ausgezeichneten Kathetometer von Perreaux, welches das Ablesen von 0,02 mm direct gestattete.

Das Vacuumeudiometer *r* ist ein zu sehr genauen gasometrischen Analysen bestimmter Apparat, welcher hier zur Messung der nicht verbrannten Gase gedient hat. Derselbe wurde von dem dahin geschiedenen Dr. Geissler nach meinen Angaben in vorzüglicher Weise hergestellt. Er besteht aus zwei parallelen Röhren von 3 cm Durchmesser, die miteinander oben und unten durch geeignete

Hähne in abschliessbaren Verbindungen stehen. Beide Röhren sind in Millimeter eingetheilt und genau calibrirt. Das untere Verbindungsrohr hat einen Fortsatz, welcher in das Quecksilber des Kolbens *s* untertaucht. Durch die seitliche Röhre *t* kann der Kolben mittelst einer Wasserstrahlpumpe luftleer gepumpt werden, wodurch die Messung der Gase im verdünnten Zustande und daher sehr genau ermöglicht ist. Die beiden Hähne $u\,u_1$ haben eine rechtwinkelige Bohrung, während die Hähne $v\,v_1$ ausser der gewöhnlichen, auch eine Bohrung in der Richtung der Axe besitzen, sodass die Communication in allen Richtungen möglich ist. Das Vacuumeudiometer stand auf der rechten Seite mit dem Ableitungsrohr der Geissler'schen Pumpe *x* in Verbindung. Das linke Rohr des Eudiometers war während der Versuche vollkommen luftleer, während das rechte Rohr die zu messenden Gase enthielt. Man bestimmte hier die Temperatur, das Volumen und aus dem Unterschiede der Quecksilbersäulen die Spannung der Gase.

Die Geissler'sche Pumpe war durch das Rohr *y*, welches Phosphorpentoxyd enthielt, mit dem gemeinsamen Leitungsrohr *n* verbunden. Man konnte die Pumpe je nach der Stellung der Hähne einzeln oder zu gleicher Zeit mit dem Wärmerevolver, dem Vacuumeudiometer oder mit dem Knallgasapparat in Verbindung setzen. Aus dem Wärmerevolver konnte man auf diese Art die nach der Verbrennung zurückgebliebenen Gase mittelst der Geissler'schen Pumpe ohne den geringsten Verlust in das Vacuumeudiometer hinüberpumpen.

Der Bunsen'sche Knallgasapparat *z* enthielt eine zehnprocentige, reine, verdünnte Schwefelsäure. Das Gas wurde zuerst durch die concentrirte Schwefelsäure enthaltenden Kugeln, dann in der Röhre *α* durch Phosphorpentoxyd getrocknet. Zur Zerstörung des Ozons war in dem Rohre *α* eine 2 cm lange Schicht von grobem Manganhyperoxyd angebracht, wodurch auch die kleinsten Spuren dieses Gases entfernt wurden.

Der ganze Apparat wurde dadurch etwas complicirt, dass ich bei der Construction desselben darauf Rücksicht

genommen hatte, dass mit Hülfe desselben die Verbrennungswärmen der verschiedensten Gase bei constantem Volumen bestimmt werden könnten. Zur Prüfung des Apparates und der verbesserten Methode diente die Bestimmung der Verbrennungswärme des Knallgases. Die Reihe der hierbei ausgeführten vier Operationen war die folgende.

1. Nachdem alle Apparate luftleer gepumpt und öfters mit Knallgas ausgespült worden waren, liess man in den Wärmerevolver so viel Knallgas einströmen, dass der Druck desselben sehr nahe eine Atmosphäre betrug.

2. Nachdem das Gas die Temperatur des Calorimeters angenommen hatte, wurde der Druck desselben gemessen. Da durch diese Beobachtung das Resultat am meisten beeinflusst wird, habe ich eine besondere Sorgfalt darauf verwendet. Die meisten zu diesem Zweck gebrauchten Verfahren habe ich für ungenügend, und hauptsächlich wegen der Mängel der Beleuchtung des Meniscus für unsicher befunden. Nach vielfachen Versuchen stellte sich folgendes Verfahren als das sicherste heraus. Auf den beiden Schenkeln des Manometers wurden innen geschwärzte Blechcylinder von 4 cm Höhe angebracht. Diese cylindrischen Schirme waren mittelst Bindfaden vom Kathetometer aus auf einen beliebigen Punkt des Manometers einzustellen. Das unmittelbare Auffallen des von den Fenstern eindringenden Lichtes war durch Milchglasplatten aufgehalten, welche gleich hinter dem Manometer aufgestellt waren. Wenn auf diese Art der untere Rand des geschwärzten Schirmes etwa 2 mm über die Quecksilberkuppe gestellt war, so erschien der dunkle Meniscus ausserordentlich scharf auf hellem Grunde. Die Hauptsache ist aber, dass auf diese Art der Meniscus mit absoluter Genauigkeit immer auf derselben Stelle erscheint, mag die von rückwärts kommende Beleuchtung sich in der verschiedensten Weise ändern. Eine derartige Sicherheit in der Einstellung kann man nach meinen Erfahrungen durch keine andere Methode, auch die Regnault'sche nicht ausgenommen, erreichen. Das Thermometer zur Beobachtung der Temperatur der Quecksilbersäule war in einem Glascylinder von gleichen Dimensionen mit der Manometerröhre

ganz nahe derselben aufgestellt. Der Cylinder war etwa 30 cm hoch mit Quecksilber gefüllt, in welcher die Kugel des Thermometers untertauchte. Auf diese Art war der Gang des Thermometers mit der der Temperatur des Manometers ganz gleichartig.

3. Nachdem der Hahn des Wärmerevolvers *k* geschlossen worden war, wurde der Gang des Calorimeters während 60 bis 100 Minuten beobachtet. Nun wurde durch einen electrischen Funken das Knallgas angezündet, das Ganze zur vollständigen Ausgleichung der Temperatur anderthalb Stunden stehen gelassen und dann neuerdings der Gang des Calorimeters beobachtet. In dieser Weise wurde aus der möglichst genau gewogenen Menge des eingesogenen Quecksilbers die durch die Verbrennung erzeugte Wärmemenge bestimmt.

4. Zuletzt wurde das in dem Wärmeeudiometer unverbrannt zurückgebliebene Knallgas aus diesem, nachdem zuerst die Röhrenleitung *n* sorgfältig luftleer gepumpt worden war, durch zehnmal wiederholtes Pumpen in das Vacuumeudiometer hinübergebracht. Hier wurden das Volumen, der Druck und die Temperatur desselben wie unter 2. bestimmt.

Auf diese Weise wurden fünf Versuchsreihen ausgeführt.

Nach den neueren Messungen unterliegt es keinem Zweifel, dass die specifische Wärme des Wassers mit der Temperatur sich in viel grösserem Maasse ändert, als man es nach den früheren Messungen vermuthen konnte. Das Gesetz dieser Aenderung ist mit der erforderlichen Genauigkeit, ebenso wie die latente Schmelzwärme des Eises, zur Zeit nicht bekannt. Zur Umrechnung der Resultate wäre man genöthigt, diese unsicheren Werthe anzuwenden. Je nachdem man die Angaben von Regnault oder von Jamin und Amaury benutzt, stellt sich das Resultat blos zufolge der Umrechnung bis zu 3,5 Proc. des ganzen Werthes verschieden heraus. Diese Abweichung aber übersteigt die Fehlergrenzen meiner Versuche um mehr als das Hundertfache. Aus diesem Grunde halte ich es für zweckmässiger, um Missverständnissen vorzubeugen, die mit dem Eiscalorimeter ge-

Digitized by Google

wonnenen genauen Resultate vorläufig nicht in den gewöhnlichen Wassercalorien, sondern in Eiscalorien auszudrücken. Unter einer Eiscalorie verstehe ich jene Wärmemenge, welche erforderlich ist, um die Gewichtseinheit des Eises bei 0° und einer Atmosphäre Druck in nullgradiges flüssiges Wasser zu verwandeln.

Mit genauer Berücksichtigung aller nöthigen Correctionen wurden die Ergebnisse der fünf Versuchsreihen in den folgenden zwei Tabellen zusammengestellt. In diesen bedeutet die erste Columne die fortlaufende Zahl der Versuche, z die Zeit in Minuten, während welcher der Gang des Calorimeters vor und nach der Verbrennung g und g_1 beobachtet wurde, während H die gesammte im Calorimeter eingesogene Menge des Quecksilbers angibt. In der zweiten Tabelle ist V_1 das Normalvolumen des Knallgases vor der Verbrennung, V_2 das Volumen des nicht verbrannten Knallgases, $V_1 - V_2$ daher das Normalvolumen des wirklich verbrannten Knallgases; P bedeutet den Anfangsdruck des trockenen Gases. Endlich ist L die Wärmemenge in Eiscalorien, welche durch die Verbrennung von einem Liter Knallgas bei 0° und 760 mm Druck erzeugt wird.

Tabelle I.

	z	g	g_1	H
I	77′	−0,01076 mg	−0,02634 mg	2571,293 mg [1])
II	110′	+[2])	+0,02682 „	2573,448 „
III	105′	+0,05007 „	+0,02048 „	2551,093 „
IV	107′	+0,05642 „	+0,05703 „	2548,565 „
V	81′	+0,09073 „	+0,04906 „	2544,175 „

Tabelle II.

	P	V_1	V_2	$V_1 - V_2$	L
	Millimeter	in Cubikcentimetern			Eiscalorien
I	759,973	83,7478	0,3643	83,3835	25,0411
II	760,384	83,7510	0,4733	83,2777	25,0587
III	755,002	83,0752	0,4170	82,6582	25,0273
IV	754,646	82,9946	0,4297	82,5649	25,0307
V	755,395	83,0346	0,5894	82,4452	25,0239

1) Bei diesem Versuche I war das Knallgas in vollkommen trockenem Zustande angewendet, bei den übrigen Versuchen war das Knallgas immer in feuchtem Zustande gemessen.

2) Bei diesem Versuche wurde g unmittelbar nach dem Auspumpen des bei dem vorhergehenden Versuche unverbrannt gebliebenen Gases

Das Mittel aus diesen fünf Beobachtungen ist 25,03634.

Wenn daher ein Liter Knallgas, im normalen Zustande gemessen, bei einem Druck von einer Atmosphäre und 0° bei constantem Volumen verbrennt und hierbei sich vollständig in flüssiges Wasser von 0° verwandelt, so entsteht eine Wärmemenge, welche 25,03634 g Eis zu schmelzen im Stande ist.

Es ergibt sich aus den obigen Daten, dass der wahrscheinliche Fehler der einzelnen Bestimmung $\pm$ 0,0096, d. i. $\pm$ 0,04 Proc. des ganzen Werthes beträgt. Der wahrscheinliche Fehler des Resultates ist $\pm$ 0,0043 oder $\pm$ 0,02 Proc. Man sieht aus dem angeführten, dass die befolgte Methode richtig und zugleich sehr scharf ist, namentlich wenn man bedenkt, mit wie kleinen Gasmengen die Versuche ausgeführt worden sind.

Will man aus diesem Resultate die Verbrennungswärme von einem Gramm Wasserstoff berechnen, so muss man berücksichtigen, dass die geographische Breite von Budapest 47° 29′ 36″ beträgt, und dass die Höhe des chemischen Laboratoriums über dem Meeresniveau 112,5 m ist. Legt man den Rechnungen für Dichten der Gase die Angaben von Regnault für die Atomgewichte die Zahlen von Stas zu Grunde, so ergibt sich, dass in Budapest 16,746 655 l Knallgas gerade ein Gramm Wasserstoff enthalten. Hiernach ist die Verbrennungswärme der Gewichtseinheit des Wasserstoffs bei constantem Volumen:

$$E_v = 16{,}746\,655 \times 25{,}036\,34 = 419{,}274 \text{ Eiscalorien.}$$

Diese Zahl kann man, so lange das Verhältniss zwischen der wahren und mittleren specifischen Wärme des Wassers mit hinlänglicher Genauigkeit nicht bestimmt ist, streng genommen nur mit dem Resultate der Versuche von den Herren Schuller und Wartha vergleichen, da dieses auch mit dem Eiscalorimeter gewonnen worden ist.[1])

---

beobachtet. Da das Calorimeter zufolge dessen noch ein starkes Gefrieren zeigte, konnte g nicht, sondern nur g_1 zur Berechnung von H verwendet werden.

1) Schuller u. Wartha, Wied. Ann. 2. p. 378. 1877.

Vergleicht man die Resultate der beiden Beobachtungen miteinander, so muss man überlegen, dass bei meinen Versuchen die Verbrennung in einem geschlossenen Gefäss stattgefunden hat. Der Anfangsdruck war bei mir daher eine Atmosphäre, während der Enddruck gleich 0 war, da die Tension des gesättigten Wasserdampfes sowohl zu Anfang, als auch zu Ende dieselbe geblieben ist. Bei den Versuchen der Herren Schuller und Wartha dagegen fand die Verbrennung in einem offenen Gefässe bei einem Drucke von einer Atmosphäre statt. Diesem Drucke war die Verbrennung während ihres ganzen Verlaufes unterworfen. Da in dem Verbrennungsraume die Gase sich zu flüssigem Wasser verbunden haben, entstand an ihrer Stelle ein Vacuum, in welches die nachfliessenden Gasmengen zufolge des äusseren Druckes einströmten. Die thatsächlich gemessene Wärmemenge enthielt daher ausser der durch die chemischen Kräfte erzeugten Wärme auch jene Wärmemenge, welche durch die Arbeit der Spannkräfte der eindringenden Gase hervorgebracht wurden, als dieselben in den Verbrennungsraum einströmten.

Da diese Verhältnisse oft übersehen worden sind, sei es mir gestattet, bei dieser Gelegenheit auf dieselben etwas näher einzugehen. Bei einem gegebenen Drucke lässt sich die Wärmemenge, welche bei dem Einströmen der Gase in das Vacuum hervorgebracht wird, in folgender Weise ermitteln. Denken wir uns ein cylindrisches, oben offenes Gefäss, welches in der Mitte durch eine dünne Platte luftdicht in zwei genau gleiche Theile getheilt ist. Wenn wir den unteren verschlossenen Theil des Gefässes luftleer gemacht haben, wollen wir die ganze verschliessende Platte plötzlich entfernen. Die im oberen Theil des Cylinders befindliche Luftmasse wird dann zufolge des äusseren Luftdruckes mit grosser Geschwindigkeit in die untere Hälfte gedrängt. Wenn die Masse der hinuntergetriebenen Luft m ihre unbekannte Geschwindigkeit, in dem Momente, in welchem sie den Boden des Cylinders eben erreicht, v ist, so wird die lebendige Kraft der Bewegung gleich $\frac{1}{2}mv^2$ sein. Diese lebendige Kraft ist das Aequivalent jener Arbeit, welche der Druck der Luft

verrichtet hat, als derselbe die Luftmasse m in Bewegung brachte. Bezeichnet man den Druck auf die Flächeneinheit mit P, den Querschnitt des Cylinders mit s, die Höhe desselben mit h, so ist die Grösse der verrichteten Arbeit Psh. Zufolge des Satzes der lebendigen Kräfte hat man dann:

$$\frac{m v^2}{2} = Psh,$$

wodurch die Endgeschwindigkeit der bewegten Luftmasse vollkommen bestimmt ist. Denken wir uns aber jetzt den Vorgang in der Weise wiederholt, dass die im oberen Theile des Cylinders befindliche Luft nicht durch die gänzliche Entfernung der Platte, sondern dadurch in den unteren Theil des Cylinders gelangt, dass wir in die trennende Platte eine unendlich kleine Oeffnung machen. Ist diese Oeffnung hinlänglich eng, so wird die obere Luftmasse als Ganzes nur mit verschwindend kleiner Geschwindigkeit in dem unteren Gefäss anlangen. In solcher Weise wird durch gegenseitiges Anprallen und Reibung der Lufttheilchen die gesammte, früher als lebendige Kraft der sichtbaren Bewegung erschienene Energie, in eine Wärmemenge Q umgesetzt, welche im Sinne des ersten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie:

$$Q = \frac{Psh}{A}$$

ist, wenn man mit A das mechanische Aequivalent der Wärmeeinheit bezeichnet. sh ist nichts anderes als das Volumen V der unteren Hälfte des Cylinders. Wenn man die latente Schmelzwärme des Eises mit l bezeichnet, und wir die Wärmemenge Q in Eiscalorien ausdrücken wollen, erhalten wir:

$$Q = \frac{PV}{lA}.$$

Die Einströmung des Wasserstoffs und des Sauerstoffs bei den Versuchen der Herren Schuller und Wartha, hat diesen Bedingungen vollkommen entsprochen, da die Hähne der Zuströmungsröhren so eng eingestellt waren, dass die Gase mit einer kaum wahrnehmbaren Flamme gebrannt

haben, daher mit verschwindend kleiner Geschwindigkeit in dem Brenner angelangt sind. Die so erzeugte Wärme kann also nach obiger Gleichung berechnet werden.

Bei meinen Versuchen condensirte sich der Wasserdampf ausserdem im Vacuum, also ohne Mitwirkung des äusseren Druckes. Bei den Versuchen der Herren Schuller und Wartha geschah dagegen die Condensation unter der Einwirkung eines äusseren Druckes von einer Atmosphäre. Zufolge dieser Einwirkung wird die durch die chemische Energie erzeugte Wärme neuerdings durch eine gewisse Wärmemenge vermehrt. Unter solchen Umständen wird ausser der inneren latenten Wärme des Wassersdampfes auch jene Arbeitsmenge in Wärme umgesetzt; welche durch den äusseren Druck der einströmenden Gase während der Condensation verrichtet worden ist. Diese Wärmemenge ist von Zeuner die äussere latente Wärme des Wasserdampfes genannt und mit Apu[1]) bezeichnet worden. Wenn man die auf diese Art entstandene Wärme im vorliegenden Falle in Eiscalorien mit Q_1, das Gewicht des gebildeten Wassers mit w bezeichnet, so haben wir:

$$Q_1 = \frac{w}{l} Apu.$$

Da also bei den Versuchen der Herren Schuller und Wartha das Einströmen der Gase einerseits und die äussere latente Wärme des Wasserdampfes andererseits die bei meinen Versuchen gemessene Verbrennungswärme vermehrt haben, kann eine Vergleichung der beiden Resultate erst dann stattfinden, wenn man die beiden zuletzt besprochenen Wärmemengen Q und Q_1 von den direct beobachteten abzieht. So erhält man folgende Beziehung:

$$E_v = E_p - \left(\frac{PV}{lA} + \frac{w}{l} Apu\right).$$

Hier bedeutet E_v die Verbrennungswärme der Gewichtseinheit des Wasserstoffs in Eiscalorien bei constantem Volumen. E_p dasselbe bei dem constanten Drucke einer Atmosphäre, welcher nach dem Mittelwerthe der Versuche der

1) Zeuner, Grundzüge der mech. Wärmetheorie. 2. Aufl. p. 271.

Herren Schuller und Wartha 427,326 Eiscalorien beträgt. $P = 10333$, $V = 0{,}016\,737\,67$, $A = 424$, $w = 8{,}98$, $Apu = 31{,}071$ nach den Tafeln von Zeuner. Endlich bedeutet l die latente Schmelzwärme des Eises in 15grädigen Wassercalorien. Der Werth von l selbst ist nach der Formel:

$$l = \frac{cq'}{kq}(e - w')$$

berechnet, worin q' das specifische Gewicht des Quecksilbers, e und w' die specifischen Volumina des Eises und des Wassers bei 0° bedeuten. Nach den Versuchen der Herren Schuller und Wartha ist $q = 0{,}015\,442$, $c = 1{,}01515$; und $k = 1{,}004\,545$. Ersteres ist die mittlere specifische Wärme des Wassers zwischen 0 und 100°, letzteres die wahre specifische Wärme bei 15° C. nach den Berechnungen des Hrn. Pfaundler, welche Zahlen vielleicht noch am nächsten dem wahren Werthe stehen. Substituirt man diese Werthe, so erhält man:

$E_v = 418{,}815$ Eiscalorien aus den Beobachtungen der Herren Schuller und Wartha,

$E_v = 419{,}275$ Eiscalorien als das Mittel nach meinen Beobachtungen.

Der Unterschied 0,460 entspricht einer Abweichung von 0,11 Proc., um welches die von mir beobachtete Zahl grösser ist. Diese schöne Uebereinstimmung der nach so verschiedenen Verfahren gewonnenen Ergebnisse beweist, dass beide Resultate richtig sind. Dies ist um so erfreulicher, da die mit dem Wassercalorimeter von verschiedenen Forschern beobachteten Werthe ziemlich stark von einander abweichen. Zugleich sieht man, dass Hr. Berthelot im Irrthum ist, wenn er behauptet, dass bei der Verbrennung des Knallgases kein Unterschied zu machen ist, ob die Verbrennung bei constantem Volumen oder bei constantem Drucke stattfindet, da, wie er sich ausdrückt, das Product sich in beiden Fällen vollständig verflüssigt. Der Unterschied übersteigt 2 Proc. der gesammten Verbrennungswärme, welcher auch bei ersteren Annäherungen nicht vernachlässigt werden darf, wie dies Hr. Berthelot thut.

1) Berthelot, Compt. rend. **40.** p. 1241.

Rechnet man umgekehrt aus meinem Resultat die Verbrennungswärme bei constantem Drucke aus, so erhält man:

$E_p = 427{,}789$ Eiscal. oder 34163,2 mittlere Wassercalorien, aus meinen Beobachtungen berechnet,

$E_p = 427{,}326$ Eiscal. oder 34126,1 mittlere, nach Schuller und Wartha direct beobachtet.

Aus meinen Versuchen lässt sich auch unmittelbar jene Wärmemenge berechnen, welche bei der Verbrennung des Knallgases blos die reine Wirkung der chemischen Kräfte erzeugt. Mein Resultat ist nämlich nichts anderes, als eben diese Wärmemenge, vermehrt um diejenige, welche durch die Condensation des entstandenen Wasserdampfes im Vacuum zu Stande kommt. Letztere ist die innere latente Wärme des Wasserdampfes, welche in Zeuner's Tabellen mit ϱ bezeichnet ist und bei 0° 375,43 Wärmeeinheiten beträgt. Bezogen auf 8,98 g Wasser und in Eiscalorien ausgedrückt, wird diese Wärmemenge l:

$$l = 8{,}98\,\frac{\varrho}{l}.$$

Zieht man diese Wärmemenge von dem Resultate meiner Versuche, von E_v ab, so erhält man:

$$E = E_v - 8{,}98\,\frac{\varrho}{l} = 355{,}245 \text{ Eiscal.}$$

Dies ist in Eiscalorien ausgedrückt das Wärmeäquivalent jener Summe von Arbeiten, welche die chemischen Kräfte dann vollziehen, wenn sich ein Gramm Wasserstoffgas bei 0° und bei einem Anfangsdrucke von einer Atmosphäre in gesättigten Wasserdampf von 0° verwandelt. Diese Zahl möchte ich der Kürze wegen die wahre chemische Energie des Knallgases nennen. Es ist in demselben auch jene Wärmemenge enthalten, welche bei der Umwandlung des Knallgases in Wasserdampf aus der Contraction hervorgeht, und nach dem Vorgange von Hrn. A. Naumann[1]) berechnet, etwa 2,7 Eiscalorien ausmacht. Da aber diese Wärmemenge rein durch die chemischen Kräfte hervor-

1) A. Naumann, Grundriss der Thermochemie. p. 97.

gebracht wird, halte ich es für unnöthig, dieselbe von dem obigen Werthe abzuziehen. Stellen wir uns vor, dass bei meinen oben beschriebenen Versuchen der Wärmerevolver mit einem grossen auf 0° abgekühlten luftleeren Gefässe so in Verbindung steht, dass das letztere durch einen Hahn von dem ersteren abgeschlossen ist. Nach vollbrachter Explosion denken wir uns den Hahn geöffnet. Hierbei wird das Wasser sich vollständig in Dampf von 0° verwandeln, ohne äussere Arbeit zu verrichten. Wenn der Versuch in dieser Weise wirklich ausführbar wäre, würde genau die Wärmemenge E erzeugt. Da der gesättigte Wasserdampf bei 0° und so geringem Drucke sehr nahe als ein vollkommenes Gas angesehen werden kann[1]), so ist obige Betrachtungsweise berechtigt, und das Resultat von unsicheren Berechnungen unabhängiger als die bisher gewonnenen Werthe.

Ich werde in dieser Richtung, sobald mir die entsprechenden Vorrichtungen zu Gebote stehen werden, directe controlirende Versuche anstellen. Ich halte die möglichst genaue Bestimmung der wahren chemischen Energie deshalb für sehr wichtig, da wir meiner Auffassung nach nur hierdurch eine wirkliche Kenntniss von der Grösse der chemischen Affinität erlangen können. So lange diese Werthe mit Sicherheit und Genauigkeit nicht bekannt sind, kann die Thermochemie nicht die grossen Fortschritte machen, wozu sie ihrem Wesen nach berufen ist. Bei dem Knallgase speciell ist dieser Werth schon deshalb von grosser Bedeutung, weil derselbe einer der Fundamentalwerthe der Thermochemie ist. Aus dem früher gesagten geht klar hervor, dass man diese Werthe am sichersten erreichen kann, wenn man die Wärmemengen genau misst, welche bei der gegenseitigen Einwirkung der Gase in geschlossenen Gefässen erzeugt werden. Nach dieser Methode ist erstens der Anfangs- und der Endzustand der Gase am sichersten bestimmt, zweitens sind nach diesem Verfahren die äusseren Einflüsse auf den chemischen Vorgang vollständig fern gehalten. Diese Gesichtspunkte leiteten mich, als ich im Auftrage der unga-

1) R. Clausius, Mech. Wärmetheorie. 2. Aufl. 1. p. 157.

rischen Academie schon im Jahre 1877 die eben besprochene Methode zum Gegenstand eines eingehenden Studiums machte.

Die Herren Schuller und Wartha haben aus ihren Versuchen in anderer Weise die wahre chemische Energie des Knallgases berechnet und 28810,7 mittlere Wassercalorien dafür gefunden. Dies entspricht 360,765 Eiscalorien. Diese Zahl ist um 5,52 Eiscalorien grösser, als meine Zahl, was einfach daher rührt, dass die Herren Schuller und Wartha jene Wärmemenge, welche durch das Einströmen der Gase im Vacuum erzeugt wird, bei der Berechnung von der wahren Energie nicht abgezogen haben. Diese Menge haben wir oben mit Q bezeichnet, dieselbe berechnet sich nach der angeführten Formel zu 5,057 Eiscalorien. Zieht man diese ab, so findet man 355,708 Eiscalorien, welche Zahl nur um 0,13% grösser als die von mir abgeleitete Zahl ist.

Schliesslich erwähne ich, dass die Schärfe der von mir beschriebenen Methode es gestattet hat, zu untersuchen, ob die chemische Energie des Knallgases mit dem Anfangsdrucke veränderlich ist oder nicht. Die hierauf bezüglichen Versuche sind zum grössten Theile beendigt, und ich hoffe bald über das Resultat derselben berichten zu können.

Budapest, am 14. Februar 1881.

V. *Ueber die angebliche Erhitzung des Eises; von A. Wüllner.*

Der im vorigen Herbst zuerst und dann in einer der letzten Nummern der Nature (vom 10. Febr. p. 341) ausführlich mitgetheilte Versuch des Hrn. Carnelley, nach welchem im luftleeren Raume das Eis erheblich über 0°, Hr. Carnelley gibt sogar 180° an, erhitzt werden kann, würde uns im Falle der Richtigkeit der Beobachtung ein von allen unseren Erfahrungen und Anschauungen abweichendes Verhalten der festen Körper zeigen. Es schien mir daher hinreichend interessant, den leicht anzustellenden Versuch zu wiederholen, um so mehr, da derselbe in den Berichten der

deutschen chemischen Gesellschaft schon zu theoretischen Discussionen Anlass gegeben hat. Das Resultat des Versuchs war, dass er in der That in allen Einzelnheiten in der Weise verläuft, wie ihn Hr. Carnelley beschrieben hat, mit dem Unterschiede nur, dass, so lange das Gefäss des Thermometers ganz mit Eis umhüllt ist, das Thermometer keine Temperatur über etwa $-3°$ C. anzeigt.

Die von mir angewandte Anordnung des Versuchs, welche so bequem ist, dass man denselben als Vorlesungsversuch zeigen kann, ist folgende. Eine im Lichten etwa 2 cm weite, 10 cm lange, unten rund zugeschmolzene und gut gekühlte Glasröhre steht durch das angeschmolzene Verbindungsrohr V mit dem Raume der Kugel K Fig. 3 Taf. I in Verbindung, welche einen Durchmesser von etwa 6 cm hat. Das Rohr V führt nach Zwischensetzung der erforderlichen Trockenapparate zur Quecksilberluftpumpe. Das Rohr R dient zur Aufnahme des Thermometers mit dem umfrorenen Eiscylinder, die Kugel K als Vorlage, welche durch Umgebung mit einer Kältemischung auf einer hinreichend niedrigen Temperatur gehalten wird, etwa $-16°$ C. Man umgibt zunächst die Röhre R mit einer Kältemischung von Schnee und Kochsalz.

Das in einem die Röhre R nach seinem Einsetzen luftdicht schliessenden Gummistopfen befestigte Thermometer T umgibt man mit dem das Gefäss des Thermometers vollständig bedeckenden Eiscylinder, indem man es in ein Reagenzgläschen steckt, dessen lichte Weite 4 bis 6 mm grösser ist als der Durchmesser des Thermometers, das Gläschen bis etwa 1 cm oberhalb des Thermometergefässes mit Wasser füllt und das Wasser in einer Kältemischung gefrieren lässt. Wenn man dann das Reagenzgläschen mit der Hand etwas erwärmt, so zieht man den am Thermometer hängenden Eiscylinder leicht aus dem Röhrchen heraus. Derselbe umgibt das Thermometergefäss in einer Dicke von etwa 2 mm. Man senkt darauf das Thermometer mit dem Eis in die Röhre R und setzt den Gummistopfen fest ein, sodass die Röhre luftdicht geschlossen ist, umgibt die Kugel K mit der Kältemischung und pumpt den Apparat so weit wie möglich luftleer. Die Leere lässt sich so gut erreichen,

dass man am Manometer keine Niveaudifferenz mehr erkennen kann. Ist das erreicht, so nimmt man die die Röhre *R* umgebende Kältemischung fort, trocknet die Röhre ab, und wartet, bis sich dieselbe auf die Temperatur der Umgebung erwärmt hat. Das von dem Eiscylinder umgebene Thermometer zeigt dann meist die niedrige Temperatur der Kältemischung.

Man erhitzt nun die Röhre *R* vorsichtig mit der Flamme eines Bunsen'schen Brenners; das vom Eis umgebene Thermometer steigt dann rasch, bleibt dann aber bei etwa 3° unter Null stehen. Das Eis verdampft sehr schnell, und nach wenigen, vielleicht 5 Minuten, bildet sich, wenn man von unten her erwärmt, an dem unteren Theile des Thermometergefässes ein vom Eis freier Ring. Sowie derselbe entstanden ist, steigt das Thermometer, wird aber kaum 0°, so lange nur etwa ein Drittel des Thermometergefässes frei ist. Mit fortschreitendem Verdunsten des Eises und Freiwerden des Thermometergefässes steigt dann aber die Temperatur schnell.

Auffallend war, was auch Carnelley angibt, dass selbst wenn das Thermometer schon 20 bis 30° über Null zeigte, der unten am Thermometergefäss hängende Eistropfen nicht abfiel, wenn auch schon die ganze das Gefäss umgebende Eisschicht abgedunstet war; auch am Stiel des Thermometers blieb meist eine Eisschale längere Zeit haften. Erst als das Thermometer bei einem Versuche 50°, bei einem anderen zwischen 30 und 40° zeigte, fiel der Eistropfen und fast gleichzeitig die am Stiel gebliebene Schale; beide Eisstückchen spielten dann wie der Leidenfrost'sche Tropfen auf dem heissen Glase umher und verdunsteten sehr schnell. Schmelzung des Eises tritt nicht ein, wenn man den Apparat gehörig ausgepumpt hat und dafür sorgt, dass die Kugel *K* recht kalt gehalten wird. Da die Thermometer, welche ich benutzte, und das ist meistens der Fall, unten eine kleine Verdickung des Glases haben, so vermuthe ich, dass, so lange der Tropfen dort hing, die Temperatur des Glases, an dem das Eis haftete, noch nicht 0° war. Das Gleiche wird für den Stiel gelten, an dem oben der Eisring haftete, da auch

dieser dick im Glase ist. Dass bei sehr rascher Erhitzung das Thermometer erheblich höher steigen kann, ehe an derartigen Stellen das letzte Eis abfällt, ist nicht zu bezweifeln.

Damit in der angegebenen Weise bei so starker Erhitzung das Eis nur verdampft, nicht schmilzt, darf die Eisschicht nicht zu dick sein; wie dick sie werden darf, habe ich nicht näher verfolgt; bei einem Versuche indess, bei welchem ein mit Kugel versehenes Thermometer mit einer darum gefrorenen Kugel von 1 bis 1,5 cm Schalendicke verwandt wurde, trat Schmelzung ein. Bei diesem Versuche war die Röhre R durch eine Kugel von nahezu demselben Durchmesser wie die Kugel K ersetzt. Man hatte dann zur Herstellung der Eishülle die Kugel direct so mit Wasser gefüllt, dass die im Mittelpunkte der Kugel befindliche Thermometerkugel hinreichend tief im Wasser war, und dann das Wasser gefrieren lassen. Es wurde darauf durch Eintauchen in warmes Wasser von der so gebildeten Eiskugel so viel fortgeschmolzen, dass die Thermometerkugel von einer Schale der angegebenen Dimension umgeben war, und das gebildete Wasser abgegossen. Dann wurde der Apparat an die Pumpe gebracht und zunächst die Eiskugel mit einer Kältemischung umgeben, damit das Eis ganz trocken wurde. Der Apparat wurde ausgepumpt, die Kugel K mit Kältemischung umgeben und die das Eis umgebende Kältemischung fortgenommen. Das Thermometer im Eis zeigte dann $-17°$. Nachdem die das Eis enthaltende Glaskugel getrocknet, wurde sie mit der Flamme des Bunsen'schen Brenners erhitzt. Das Thermometer stieg rasch, und als es $0°$ zeigte, trat Schmelzung des Eises, nicht an der Oberfläche, sondern von innen heraus ein, sodass das Wasser in kleinen Tropfen aus der Oberfläche der Kugelschale hervordrang. Es machte den Eindruck, wie wenn an einzelnen Stellen der Kugeloberfläche Blasen herausgetrieben würden. Wurde dann die Flamme entfernt, so gefror das Wasser wieder, und das Thermometer sank. Bei erneutem Erhitzen trat jedesmal das Schmelzen des Eises ein, sobald das Thermometer über $0°$ stieg; man konnte es auf etwa $1°$ bringen, wobei aber dort, wo der Stiel aus der Eisschale hervortrat,

sich eine Höhlung gebildet hatte, und die Thermometerkugel augenscheinlich mit Wasser umgeben war. In der Zeit von 40 Minuten, innerhalb deren das Erhitzen bei eintretender Schmelzung mehrfach unterbrochen war, waren 12 g Eis in die Kugel *K* hinübergegangen, wie eine gleich nachher vorgenommene Bestimmung der in dieser Kugel vorhandenen Wassermenge ergab.

Begnügt man sich indess, die Temperatur der das Eis enthaltenden Kugel nur bis zu derjenigen des siedenden Wassers etwa zu bringen, so kann man auch bei so dicken Eiskugeln das Verdunsten ohne Schmelzung erhalten, es steigt dann aber nie das Thermometer auf 0°. Ich umgab die das Eis enthaltende Kugel mit Wasser, indem ich ein Becherglas darunter schob, und hielt das Wasser stundenlang durch Einleiten von Dampf auf etwa 94°. Es trat keine Schmelzung ein, aber das Thermometer stieg auch nur auf etwa — 1,5°. Bei einem Versuche, bei dem ich die Eisschale vorher nicht durch Abschmelzen verdünnt hatte, wurde in dieser Weise etwa fünf Stunden lang erhitzt, eine nachträgliche Bestimmung der in der Kugel *K* vorhandenen und der in der Eiskugel zurückgebliebenen Wassermenge ergab, dass die Eisschale ursprünglich 75 g gewogen hatte, von denen 42 g in die Kugel *K* hinübergegangen waren.

In dieser Form ist der Versuch zur Demonstration der Verdampfung des Eises und des starken, dabei eintretenden Wärmeverbrauchs in Vorlesungen sehr geeignet, da man nicht zu befürchten braucht, dass etwa abfallende Eisstückchen das Glas springen machen, was bei der Erhitzung mit der Flamme eintritt, wenn das Glas nicht heiss genug ist, um das Leidenfrost'sche Phänomen hervorzurufen. Man kann dann einen wirklich gut ausgepumpten Kryophor, in dessen eine Kugel ein Thermometer eingeschmolzen ist, dazu benutzen, und hat so den Versuch immer in Bereitschaft. Nur muss man dafür sorgen, dass der Hals der als Vorlage dienenden Kugel, soweit er in die Kältemischung taucht, weit genug ist, da sonst das hinüberdestillirende Eis den Hals verstopft, wie es mir bei einigen Versuchen ergangen ist. Es versteht sich von selbst, dass dann sofort Schmelzung eintritt.

Aus allen den Versuchen folgt, dass, so lange das Thermometergefäss vollständig mit trockenem Eis umgeben ist, seine Temperatur nicht 0° erreicht; steigt das Thermometer höher, so ist entweder das Thermometergefäss nicht mehr ganz mit Eis bedeckt, oder es ist bei dickeren Eisschichten mit Wasser umgeben.

Aachen, den 6. März 1881.

VI. *Ueber die Doppelbrechung des Lichtes in bewegten reibenden Flüssigkeiten; von A. Kundt.*

1.

Es ist schon mehrfach die Frage aufgeworfen, ob der Zustand ungleicher Spannung, welcher in einer plötzlich deformirten reibenden Flüssigkeit stattfinden muss, eine Doppelbrechung des Lichtes in der Flüssigkeit bedinge, wie eine solche in festen, ungleich dilatirten Körpern auftritt.

Im Jahre 1873 hat Mach[1]) eine Reihe von Versuchen über die Doppelbrechung in halbflüssigen (plastischen) Körpern angestellt. Es gelang ihm, in Glasstäben, die in der Flamme weich geschmolzen und nun schnell gebogen wurden, eine momentane Doppelbrechung zu beobachten, die nicht auftrat, wenn die Biegung langsam erfolgte.

Sodann erhielt er eine sehr kurz andauernde Doppelbrechung, als er stark eingedickte Metaphosphorsäure oder Canadabalsam heiss in eine Form goss, erkalten liess und dann mit einer Presse schnell comprimirte; das Verschwinden der Doppelbrechung nach der Deformation wurde zwar nicht genau gemessen, doch konnte dasselbe mit einer einfachen Methode wenigstens dem Gange nach annähernd verfolgt werden. Mach meint, dass die Grösse der Doppelbrechung, vom Moment der Compression an, sich durch den

1) Mach, Optisch-Akustische Versuche. Prag 1873.

Ausdruck ae^{-bt} darstellen lasse, wo a und b Constanten sind und t die Zeit bedeutet. — Er fügt dann aber hinzu:

„Bei etwas mehr dünnflüssigen Substanzen habe ich bisher noch keine Doppelbrechung zu Stande gebracht.

Dicke Zuckerlösung, Oel, etwas dünnerer Canadabalsam zum Tönen gezwungen oder durch electrische Entladung erschüttert, gaben kein merkbares Resultat."

Sodann hat Maxwell[1]) im Jahre 1874 einige Versuche über Doppelbrechung in einer bewegten zähen Flüssigkeit publicirt. Er gibt an, dass er schon im Jahre 1866 folgendes Versuchsverfahren einschlug. Innerhalb einer Büchse konnte ein solider Cylinder in Rotation versetzt werden. Die zu untersuchende Flüssigkeit wurde in den ringförmigen Raum zwischen Cylinder und Büchse gebracht. Parallel zur Axe wurde polarisirtes Licht durch die Flüssigkeit geleitet und sodann der Cylinder in Rotation versetzt. Mit Gummilösung und Zuckersyrup wurde kein Resultat beobachtet.

Doch gelang es Maxwell bei einem Canadabalsam, der, wie er sich ausdrückt, noch so flüssig war, dass er sehr leicht die gestörte Niveaufläche wieder annahm, dadurch Doppelbrechung zu erhalten, dass er in demselben einen Spatel auf und nieder bewegte und seitlich an dem Spatel vorbei polarisirtes Licht hindurch schickte. Die Angabe lässt schliessen, dass Maxwell mit einem doch immer noch ziemlich dicken Balsam experimentirte.

In tönenden Flüssigkeiten ist auch früher schon von Wertheim und später von mir selbst[2]) vergeblich Doppelbrechung gesucht.

Endlich findet sich in einer kürzlich von Quincke publicirten Abhandlung über electrische Ausdehnung[3]) die folgende Angabe: „Wird einer Flüssigkeit von einem einge-

1) Maxwell, Proc. Roy. Soc. **22.** p. 46. 1874. Pogg. Ann. **151.** p. 151. 1874.

2) Kundt, Pogg. Ann. **153.** p. 10. 1874.

3) Quincke, Wied. Ann. **10.** p. 536. 1880.

tauchten festen Metalldraht schneller Wärme an einzelnen Stellen zugeführt, als durch Leitung und Bewegung der Flüssigkeitstheilchen seitlich abfliessen kann, so wird dieselbe optisch doppelbrechend, wie ungleich erwärmtes Glas."

Doch findet sich in der Abhandlung nichts Näheres über diese Versuche, Doppelbrechung durch ungleiche Erwärmung der Flüssigkeiten zu erzeugen; auch ist nicht angegeben, mit welchen Flüssigkeiten experimentirt wurde.

Die Frage, ob in reibenden Flüssigkeiten allgemein mit den uns zu Gebote stehenden Mitteln Doppelbrechung erzeugt werden kann, und ob der Verlauf der nach einer plötzlichen Deformation eingetretenen Doppelbrechung beobachtet und gemessen werden könne, ist für unsere Anschauungen über die Molecularbewegungen in den Flüssigkeiten und für die Elasticitätstheorie derselben von Wichtigkeit, wie zum Schluss dieser Mittheilung dargelegt werden soll. Ich habe daher noch einmal die Untersuchung der Doppelbrechung der Flüssigkeiten aufgenommen, und wenn ich auch das bei Beginn der Untersuchung gesteckte Ziel durchaus nicht erreichte, so gelang es doch, den bisher bekannten Beobachtungen noch einige neue hinzuzufügen. Ich bin zur Zeit nicht in der Lage, die experimentellen Hülfsmittel noch über das schon beträchtliche Maass hinaus, welches ich bisher anwendete, zu vergrössern. Es ist mir vielleicht später vergönnt, mit grösseren und verbesserten Apparaten auf die Untersuchung zurückzukommen. Zunächst konnte ich constatiren, dass die von Maxwell vergeblich benutzte Methode des rotirenden Cylinders sehr geeignet ist für die Untersuchung. Ich konnte mit dieser Methode in den verschiedensten fetten Oelen, in Leimlösungen, Lösungen von Gummi und Collodium mit Leichtigkeit ziemlich beträchtliche Doppelbrechung erzeugen, so zwar, dass bei einer stationären Bewegung in diesen Flüssigkeiten die Doppelbrechung eine dauernd constante war. Schon verhältnissmässig geringe Beimengungen von colloidalen Substanzen zum Wasser genügen, um bei Bewegung Doppelbrechung zu veranlassen. Die Beimengungen können so gering sein, dass dadurch der Reibungscoëfficient des Wassers nur wenig, etwa nur auf das Doppelte oder drei-

bis vierfache seines Werthes erhöht wird. Dagegen haben sehr dicke Lösungen von Krystallzucker und Glycerin, deren Reibungscoëfficienten mehrere hundert mal grösser sind als die des Wassers, bei der von mir angewandten Beobachtungsmethode keine Spur von Doppelbrechung ergeben. Ausserdem wurde bei Collodium eine auffällige Unregelmässigkeit in der Doppelbrechung beobachtet.

Im Folgenden sind zunächst die Apparate und Methoden der Beobachtung beschrieben, sodann werden nach kurzer Besprechung der Theorie der Versuchsmethode die Resultate mit den einzelnen Flüssigkeiten angegeben. Zum Schluss sollen auf Grundlage von Anschauungen, die zuerst Maxwell ausgesprochen hat, einige allgemeine Betrachtungen über die Beziehungen zwischen den elastischen Eigenschaften der Flüssigkeiten, ihrem Reibungscoëfficienten und der Doppelbrechung in denselben entwickelt werden.

2. Apparate und Beobachtungsmethoden.

Für Vorversuche wurde der folgende kleinere Apparat benutzt.

Ein Cylinder von 42 mm Länge und 19 mm Durchmesser konnte durch ein Uhrwerk etwa 200 mal in der Secunde um eine horizontale Axe gedreht werden. Der Cylinder war umgeben von einem festen Hohlcylinder, dessen Durchmesser 24 mm betrug, sodass ein ringförmiger Canal von 2,5 mm zwischen beiden sich befand. Für einzelne Versuche wurde der umschliessende Cylinder durch einen anderen ähnlichen, dessen Durchmesser indessen nur 21 mm betrug, ersetzt. Cylinder mit Uhrwerk wurden in einen mit seitlichen Glasplatten versehenen Blechkasten gebracht, der mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt wurde. Der Kasten fasste etwa 2,5 Liter Flüssigkeit. Durch den Zwischenraum zwischen rotirendem Cylinder und festem cylindrischen Mantel wurde parallel der Axe geradlinig polarisirtes Licht geschickt.

Ich habe sodann einen grösseren Apparat construirt, bei dem ein massiver Messingcylinder von 120 mm Länge und 50 mm Durchmesser innerhalb eines festen Hohlcylinders

von 58 mm innerem Durchmesser in einem grösseren Kasten von Eisen, der ungefähr 6 Liter Flüssigkeit fasste, um eine horizontale Axe rotirte. Die Axe des rotirenden Cylinders ging durch die eine Wand des Kastens und trug hier ein Rad mit Nuth. Mittelst einer dicken langen Darmsaite, die in dieser Nuth lag und zu einem sogenannten „Vorgelege“ führte, konnte der Cylinder in Rotation versetzt werden. — Dies Vorgelege bestand aus einer schweren horizontalen Stahlaxe, auf welcher sich eine massive Eisenscheibe von 75 cm Durchmesser befand. Diese Scheibe hatte in Abständen von 18, 27 und 36 cm vom Mittelpunkt Nuthe, ähnlich wie das Triebrad einer Drehbank, in welche die den Cylinder des Apparates drehende Darmsaite eingelegt wurde. Auf derselben Axe mit der Eisenscheibe befanden sich zwei Riemenscheiben von 60 cm Durchmesser, eine auf der Axe feste und eine lose. Ein Lederriemen lief über diese Scheiben und das Schwungrad eines vierpferdigen Otto-Langen'schen Gasmotors. Durch eine sogenannte „Ausrückgabel“ konnte mit Hülfe einer Spindel der Lederriemen ganz langsam von der losen Riemenscheibe auf die feste übergeführt und so das Vorgelege mit dem Motor gekuppelt werden. — Eine sehr langsame Kuppelung war durchaus nöthig, um bei den grossen Umdrehungsgeschwindigkeiten der beträchtlichen Eisenmassen Axenbrüche und sonstige Beschädigungen zu vermeiden. — Das Schwungrad des Motors hatte 1,65 m Durchmesser und 160 Umdrehungen in der Minute, mithin machte die grosse Eisenscheibe des Vorgeleges 640 Drehungen in der Minute. Der von ihr getriebene Cylinder des Apparates machte, je nachdem die Darmsaite in der dem Mittelpunkt nächsten, der mittleren oder äussersten Nuth einlag, 5000, 7500, 10000 Umdrehungen in der Minute.

Letztere Umdrehungszahl wurde indess nur selten benutzt, schon deshalb, weil sich die Flüssigkeiten zu schnell erwärmten.

Durch Glasplatten, die in den umschliessenden Eisenkasten eingesetzt waren, konnte, wie bei dem kleineren Apparat, Licht parallel der Axe des Cylinders durch den ring-

förmigen Zwischenraum zwischen rotirendem und festem Cylinder hindurchgeschickt und die Doppelbrechung beobachtet werden.

Als Lichtquelle wurde stets electrisches Licht benutzt, geliefert von einer Gramme'schen Maschine.

Die Ergebnisse mit dem grösseren Apparat waren im allgemeinen denen ähnlich, die mit dem kleineren erhalten waren.

Sehr sorgfältig muss für die Versuche von dem rotirenden, wie dem festen umschliessenden Cylinder, alle anhängende Luft beseitigt werden, auch musste noch durch besondere Einrichtungen, die hier nicht besonders beschrieben werden sollen, dafür gesorgt werden, dass nicht neben der Axe Luft von aussen in die Flüssigkeit eingesaugt wurde. Vielleicht wäre es, um dies zu vermeiden, besser gewesen, statt den inneren Cylinder in dem umschliessenden äusseren zu bewegen, den äusseren Cylinder zu drehen und den inneren ruhen zu lassen. Diese Anordnung hätte aber so mancherlei andere Nachtheile im Gefolge gehabt, dass ich von derselben abstand. Sollte nur das Vorhandensein oder Nichtvorhandensein von Doppelbrechung in der Flüssigkeit constatirt werden, so wurden einfach zwei gekreuzte Nicol'sche Prismen benutzt und die Erhellung des Gesichtsfeldes durch die zwischen den Prismen befindliche rotirende Flüssigkeit beobachtet.

Um zu untersuchen, wie sich in der ringförmigen Flüssigkeit zwischen den beiden Cylindern der Betrag der Doppelbrechung in Richtung des Radius mit der Entfernung von dem rotirenden Cylinder ändere, und um den Sinn der Doppelbrechung bei den einzelnen Flüssigkeiten zu bestimmen, d. h. zu erkennen, ob die Flüssigkeit in der Richtung, in der sie infolge der Bewegung das Maximum des Zugs erleidet, eine grössere oder kleinere Geschwindigkeit des Lichtes hat, als senkrecht zu dieser Richtung, habe ich ein Verfahren benutzt, wie es für den gleichen Zweck schon von Mach[1]) angewendet worden ist.

1) Mach, l. c. p. 30.

Fig. 1 gibt eine schematische Uebersicht der Anordnung, in welcher ich die betreffende Methode benutzte. *E* ist die electrische Lampe, deren Strahlen durch die Linse *L* parallel gemacht werden. *N'* und *N''* sind zwei Nicol'sche Prismen, deren Hauptschnitte gekreuzt sind und je 45° mit der Verticalen machen. *K* ist der Kasten mit Flüssigkeit und rotirendem Cylinder; der Schnurlauf *s* führt zum Vorgelege. *S* ist ein vertical gestellter Spalt, *G* eine Gypsplatte, deren Schwingungsebenen 45° mit den Hauptschnitten der Nicols machen. Endlich ist *P* ein geradsichtiges Prismensystem direct vor dem Auge; der Spalt *S* befindet sich in deutlicher Sehweite des beobachtenden Auges. Die Dicke der Gypsplatte war so gewählt, dass in der Mitte des Spectrums bei gekreuzten Nicols ein dunkler Streifen auftrat, wenn die Flüssigkeit ruhte. Lässt man den inneren Cylinder rotiren, sodass die Flüssigkeit doppelbrechend wird, so wird durch diese Doppelbrechung der Gangunterschied, der durch die Gypsplatte bedingt ist, entweder vermehrt oder vermindert. Man erhält daher eine Verschiebung des schwarzen Streifens im Spectrum zum Roth oder zum Blau. Schaltet man dann eine Glasplatte ein, die in bestimmter Richtung comprimirt oder dilatirt wird, und beobachtet, nach welcher Seite der schwarze Streifen im Spectrum durch das comprimirte Glas verschoben wird, so kann leicht der Sinn der Doppelbrechung der Flüssigkeit bestimmt werden.

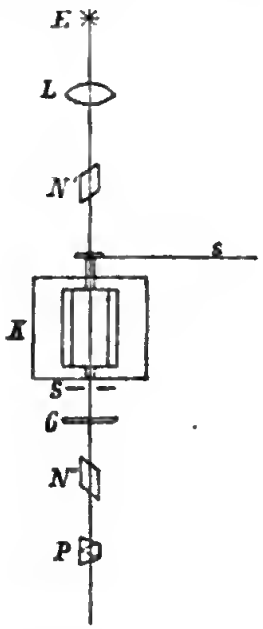


Fig. 1.

Die Anordnung gestattet auch, die Abnahme der Doppelbrechung mit Entfernung von dem rotirenden Cylinder mit einem Blick zu übersehen. Da nämlich die Richtung des Spaltes zusammenfällt mit einem Radius der concentrischen Cylinder, so wird für irgend einen Punkt des Spaltes

im Spectrum immer nur die Verschiebung des schwarzen Streifens auftreten, welche der Grösse der Doppelbrechung entspricht, die die Strahlen erfahren haben, die parallel zu den Cylinderaxen durch den betrachteten Punkt des Spaltes hindurchgegangen sind.

Wie die gleich zu besprechende Theorie lehrt, muss die Doppelbrechung in der Flüssigkeit mit Entfernung von dem rotirenden Cylinder ziemlich schnell abnehmen. Der bei ruhender Flüssigkeit durch das Gypsblatt erzeugte gerade verticale schwarze Streifen nimmt daher beim Rotiren die in Figur 2 gezeichnete Form an.

Fig. 2.

Den Spalt tangential zu dem rotirenden Cylinder zu stellen und in verschiedene Entfernung von demselben zu bringen, um so die Abnahme der Doppelbrechung zu beobachten, erwies sich als weniger praktisch.

3. Theorie der Versuche.

Bei der sehr geringen Compressibilität, welche die tropfbaren Flüssigkeiten besitzen, wird die durch irgend welche Kräfte in einer tropfbaren reibenden Flüssigkeit hervorgerufene Bewegung nicht merklich von derjenigen abweichen, welche für dieselben wirkenden Kräfte die Theorie liefert, wenn die Flüssigkeit als incompressibel betrachtet wird. Für die Berechnung der stationären Bewegung zwischen den zwei concentrischen Cylindern der Apparate betrachten wir demnach die Flüssigkeiten als incompressibel.

Die stationäre Bewegung einer reibenden incompressibeln Flüssigkeit zwischen zwei unendlich langen concentrischen Cylindern ist nun bereits von Stokes[1]) behandelt worden.

Nimmt man an, dass die Flüssigkeit an den sie begrenzenden Cylindern die Geschwindigkeit der Cylinder selbst

1) Stokes, Trans. of the Cambridge Soc. 8. 1845 und Math. and Phys. Papers, 1. p. 102. Cambridge 1880.

hat, also keine Gleitung vorhanden ist, so findet bei stationärem Zustand nur eine Bewegung der Flüssigkeit statt in Bahnen, die concentrisch sind zu den Cylindern.

Die Geschwindigkeit q eines cylindrischen Ringes, welcher die Entfernung r vom Mittelpunkt hat, ist nach Stokes:

$$q = \frac{C}{r} + C'r,$$

wo C und C' Integrationsconstanten sind.

Bezeichnet man den Radius des inneren Cylinders mit a, den des äusseren mit b, nennt q_1 die Geschwindigkeit des inneren und setzt die des äusseren, wie es bei unseren Versuchen der Fall, gleich Null, so wird:

$$q = \frac{a\,q_1}{b^2 - a^2}\left\{\frac{b^2}{r} - r\right\}.$$

Infolge der verschiedenen Winkelgeschwindigkeiten der Flüssigkeit im verschiedenen Abstand vom Centrum findet nun für jedes Volumenelement ein zum Radius tangentieller Zug (eine scheerende Kraft, shearing stress) statt, und zwar ist die Grösse desselben auf die Flächeneinheit bezogen, wie eine einfache Rechnung zeigt, bei einer und derselben Flüssigkeit proportional der Grösse:

$$\frac{dq}{dr} - \frac{q}{r}.$$

Für verschiedene Flüssigkeiten ist ausserdem dieser Zug proportional dem Reibungscoëfficienten.

Dieser tangentielle, normal zum Radius gerichtete Zug, bedingt bei einer elastischen Flüssigkeit — und in Wirklichkeit sind ja alle Flüssigkeiten elastisch — in jedem Volumenelement ein Maximum der Dilatation und Compression, welche unter 45° zum Radius liegen und zu einander senkrecht sind.

Die Richtung der Dilatation ist leicht aus der Rotationsrichtung ersichtlich. Die bei den Versuchen benutzten Cylinder sind nun freilich nicht unendlich lang, aber sie hatten bei ihrer Länge einen so engen cylindrischen Zwischenraum zwischen sich, dass man die für unendlich lange Cylinder gültigen Resultate auf sie anwenden kann.

Digitized by Google

Tritt in den Flüssigkeiten, wie bei den festen durchsichtigen Körpern durch diese Dilatation und Compression eine Doppelbrechung des Lichtes ein, so müssen:

1) die Axen der Doppelbrechung, d. h. die Schwingungsrichtungen der beiden Strahlen, in welche Licht zerlegt wird, welches, wie in unserem Fall, parallel den Cylinderaxen durchgeht, zusammenfallen mit dem Maximum der Dilatation und dem der Compression. Die beiden Schwingungsrichtungen des Lichtes machen also überall in dem ganzen cylindrischen Flüssigkeitsring an jeder Stelle einen Winkel von 45° mit dem Radius an der betreffenden Stelle.

2) Da der tangentielle Zug an irgend einem Volumenelement proportional $dq/dr - q/r$, und diesem, wie aus der Elasticitätstheorie bekannt, die Grösse der Dilatation und Compression in den Azimuthen 45° direct proportional ist; da ferner in Uebereinstimmung mit unseren Erfahrungen bei festen Körpern anzunehmen ist, dass innerhalb weiter Grenzen die entstandene Doppelbrechung der Grösse der Dilatation und Compression proportional bleibt, so ist auch an jeder Stelle der rotirenden Flüssigkeit die dort herrschende Doppelbrechung dem Werth $dq/dr - q/r$ proportional. Aus dem obigen Werth von q ergibt sich aber:

$$\frac{dq}{dr} - \frac{q}{r} = -\frac{2aq_1}{(b^2 - a^2)} \cdot \frac{b^2}{r^2}.$$

Die Doppelbrechung ist mithin allgemein dem Werth von q_1 proportional, wächst also mit der Umdrehungsgeschwindigkeit des inneren Cylinders im geraden Verhältniss. Dieselbe ist dem Quadrat des Radius umgekehrt proportional, und endlich ist sie um so grösser, je kleiner der Abstand des äusseren Cylinders vom inneren.

Dass der zu beobachtende Gangunterschied der Lichtstrahlen überdies, wenn man von den Störungen an den Rändern absieht, der Länge des rotirenden Cylinders proportional ist, braucht wohl kaum erwähnt zu werden.

Die vorstehenden Ergebnisse der Theorie konnten, wenn auch nur qualitativ, hinreichend durch die Versuche bestätigt werden.

Indem diejenigen Azimuthe des polarisirenden Nicols

aufgesucht wurden, für die beim Rotiren der Flüssigkeit keine Erhellung des Gesichtsfeldes auftrat, konnten leicht die Schwingungsebenen der doppelt gebrochenen Strahlen an jeder Stelle des Flüssigkeitsringes ermittelt werden.

Sie zeigten bei einer Anzahl von Flüssigkeiten die von der Theorie geforderte Lage. Bei dem kleineren Apparat konnte der grösste Theil des Flüssigkeitscylinders gleichzeitig überblickt werden. Waren die Nicols gekreuzt, so zeigten sich in dem Flüssigkeitsring bei Rotation vier Maxima und vier Minima der Helligkeit. Die Fig. 3 veranschaulicht die Lage derselben. Es sei $a\,a'$ die Schwingungsebene des polarisirenden Nicols, $b\,b'$ die des analysirenden. Es mögen die Azimuthe von a aus gezählt werden. Dann sind Helligkeitsmaxima in den Azimuthen 0°, 90°, 180°, 270°, denn hier machen die Schwingungsebenen der Doppelbrechung 45° mit der Schwingungsebene des einfallenden Lichtes. Maxima der Dunkelheit müssen dagegen sein in den Azimuthen 45°, 135°, 225° und 315°, denn hier fällt eine der Schwingungsebenen der Doppelbrechung zusammen mit der Schwingungsebene des einfallenden Lichtes.

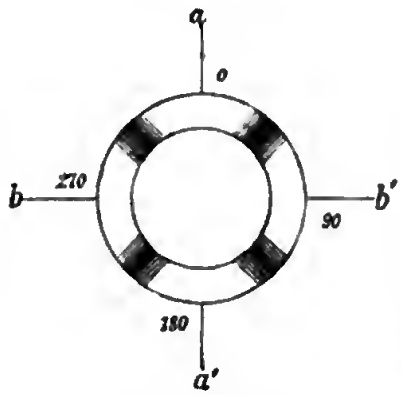


Fig. 3.

Eine eigenthümliche, unten näher zu besprechende Ausnahme von dem Gesagten machten Leim- und Collodiumlösungen. Sodann konnte constatirt werden, dass angenähert die Grösse der Doppelbrechung der Umdrehungsgeschwindigkeit des inneren Cylinders proportional wachse; doch konnten leider wegen Schwierigkeit der Beobachtung keine exacten Messungen bisher gemacht werden. — Bei sehr grossen Rotationsgeschwindigkeiten wird sich voraussichtlich, aus hier nicht weiter zu erörternden Gründen, eine Abweichung von der Proportionalität ergeben.

Bei dem kleineren Apparat sowohl wie bei dem grösseren konnten, wie oben angegeben, die rotirenden Cylinder mit festen Cylindern von verschiedenen Durchmessern um-

geben werden. Je näher der äussere feste Cylinder dem inneren rotirenden war, um so grösser war der Betrag der Doppelbrechung bei gleicher Rotationsgeschwindigkeit.

Die Abnahme der Doppelbrechung endlich in dem Flüssigkeitscylinder mit Entfernung von dem rotirenden Cylinder ist schon durch die Fig. 2 veranschaulicht.

Man sieht, dass wenigstens ungefähr in der von der Theorie geforderten Weise diese Abnahme stattfindet.

4. Die Beobachtungen.

Da es mir wichtig schien, festzustellen, ob im allgemeinen um so leichter Doppelbrechung in einer Flüssigkeit aufträte, je zäher die Flüssigkeit, so wurden die Reibungscoëfficienten von einigen der auf Doppelbrechung untersuchten Flüssigkeiten bestimmt. Diese Bestimmungen geschahen mittelst Strömen durch Capillarröhren in bekannter Weise, bei einer Zimmertemperatur von 18° C.

Im Folgenden sind nicht die absoluten Reibungscoëfficienten gegeben, sondern dieselben bezogen auf den des Wassers bei 18° C. ($\mu = 0{,}0011$) als Einheit.

Von denjenigen Substanzen, von denen die Reibungscoëfficienten bestimmt wurden, ist auch die Dichte angegeben. Letztere wurde bei 18° C. mit einem guten Aräometer gemessen. Es bezeichnet im Folgenden stets μ den Reibungscoëfficienten bei 18° C., bezogen auf den des Wassers für die gleiche Temperatur als Einheit; d die Dichte bei 18° C.

Einige der Flüssigkeiten, welche bei Bewegung doppelbrechend werden, zeigen an und für sich eine Drehung der Polarisationsebene, wie Leim- und Gummilösung etc. Da die Erscheinung der einfachen Doppelbrechung durch die Drehung der Polarisationsebene modificirt wird, und die oben entwickelten theoretischen Betrachtungen zunächst nur auf Flüssigkeiten, die keine Circularpolarisation zeigen, anwendbar sind, so ist es gut, die circularpolarisirenden und nicht circularpolarisirenden Flüssigkeiten gesondert zu besprechen.

a. Flüssigkeiten ohne Drehung der Polarisationsebene.

Olivenöl. $d = 0{,}914$, $\mu = 86{,}7$.

Selbst bei den kleinsten Drehungsgeschwindigkeiten des grossen Apparates und in dem kleinen Apparat trat eine sehr deutliche Doppelbrechung auf. Die Schwingungsebenen lagen, wie es die Theorie fordert, überall genau unter 45° zum Radius; im kleinen Apparat zeigte sich daher bei gekreuzten Nicols die in der Fig. 3 gezeichnete und oben erläuterte Figur.

Mischungen von Olivenöl und Petroleum.

1) 1 Volumentheil Oel und 1 Theil Petroleum:
$d = 0{,}858$, $\mu = 13{,}5$.
Die Doppelbrechung blieb gut sichtbar.

2) 1 Theil Oel und 2 Theile Petroleum:
$d = 0{,}842$, $\mu = 7{,}1$.
Die Doppelbrechung war schwach sichtbar.

3) 1 Theil Oel und 3 Theile Petroleum:
$d = 0{,}832$, $\mu = 5{,}3$.
Doppelbrechung nicht mehr erkennbar.

Bei den beiden ersten Mischungen lagen die Axen der Doppelbrechung, ebenso wie beim unvermischten Olivenöl, entsprechend der Theorie unter 45° zum Radius des rotirenden Cylinders. Bei Einschaltung eines Gypsplättchens und spectraler Zerlegung des Lichtes trat eine Verschiebung des dunklen Streifens ein, wie in Fig. 2 gezeichnet ist. — Eine Vergleichung der Streifenverschiebung mit derjenigen, welche comprimirtes Glas hervorrief, zeigte, dass Olivenöl durch Zug ebenso wie Glas doppelbrechend wird. Auch alle anderen unten zu erwähnenden doppelbrechenden Flüssigkeiten, bei denen Doppelbrechung beobachtet wurde, erwiesen sich optisch wie Glas.

Es ist daraus aber durchaus nicht zu schliessen, dass alle zähen Flüssigkeiten durch Druck optisch negativ werden, da schon Mach gefunden hat, dass stark eingedickte Metaphosphorsäure durch Zug optisch positiv wurde.[1])

1) l. c. p. 32.

Rüböl und Leinöl zeigten genau die gleichen Erscheinungen wie Olivenöl, sodass eine detaillirte Angabe der Versuche nicht nöthig ist.

Collodium. Es wurde zunächst die käufliche, ziemlich zähflüssige Lösung von Schiessbaumwolle in Alkohol und Aether benutzt.

$$d = 0{,}763, \qquad \mu = 36{,}0.$$

Es zeigte sich starke Doppelbrechung. Die Axen der Doppelbrechung lagen aber nicht, wie es die Theorie fordert, unter 45° zum Radius, sondern waren um etwa 25° im Sinne der Drehung gegen die Azimuthe 45° verschoben.

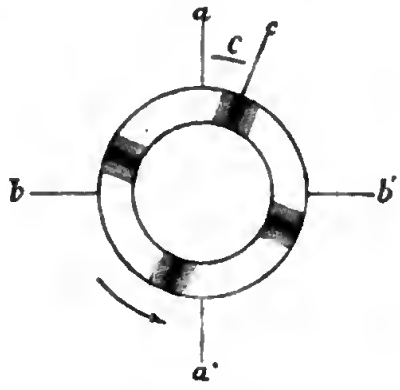


Fig. 4.

Dementsprechend waren bei Benutzung des kleinen Apparates die dunklen Stellen der Figur nicht in den Azimuthen 45° u. s. w., wie in Fig. 3, sondern etwa in der Lage, wie es in der Fig. 4 gezeichnet ist. Mit einer auf Glas aufgetragenen Kreistheilung wurde mehrfach der Winkel *C* der Fig. 4 gemessen und zu ungefähr 25° gefunden, mochte den rotirenden Cylinder ein engerer oder weiterer fester Cylinder umschliessen.

Es wurde dann durch Zumischen von Alkohol und Aether eine

Verdünnte Collodiumlösung hergestellt.

$$d = 0{,}778, \qquad \mu = 12.$$

Die Doppelbrechung blieb gut sichtbar, ebenso betrug die Verschiebung der dunkeln Stellen gegen die normale Lage noch circa 25°.

Eine noch weiter verdünnte Mischung

$$d = 0{,}784, \qquad \mu = 7$$

gab noch deutliche, wenn auch schwache Doppelbrechung; die Verschiebung der dunkeln Stellen war die gleiche wie bei den zäheren Mischungen.

Da diese eigenthümliche Anomalie in der Lage der

Schwingungsebenen der Doppelbrechung in Widerspruch mit der oben entwickelten Theorie ist, so habe ich die Versuche mit Collodium oft wiederholt; immer wurde die gleiche Erscheinung beobachtet.

Die folgenden Flüssigkeiten liessen, obgleich sie sorgfältig mehrfach untersucht wurden, keine Doppelbrechung erkennen.

Glycerin, sehr dickflüssig; $d = 1{,}230$.

Nach Schöttner hat Glycerin vom specifischen Gewicht 1,230 einen Reibungscoëfficienten, der ungefähr 300 mal grösser ist als der des Wassers.

Metaphosphorsäure, etwa so dickflüssig wie Glycerin.

Concentrirte Chlorcalciumlösung.

Concentrirte Lösung von unterschwefligsaurem Natron.

Kaliwasserglas: $d = 1{,}310$, $\mu = 20{,}4$.

Concentrirte Lösung von Rohrzucker.

$$d = 1{,}347, \qquad \mu = 543.$$

Es war durch Vermischen von rechtsdrehender Lösung und invertirter Lösung eine Mischung hergestellt, welche die Polarisationsebene nicht drehte.

Ebenso konnte bei Wasser, Alkohol, Benzol, Petroleum eine Doppelbrechung nicht beobachtet werden.

b. Flüssigkeiten mit Drehung der Polarisationsebene. — Im Quarz, welcher in der Richtung seiner optischen Axe Drehung der Polarisationsebene zeigt, nimmt diese Drehung sehr schnell mit der Neigung des hindurchgehenden Lichtes zur Axe ab, indem die von Fresnel nachgewiesene circulare Doppelbrechung in der Richtung der Axe sehr schnell durch eine elliptische Doppelbrechung in die gewöhnliche übergeht.

Erzeugt man in einem festen Körper, etwa Glas, durch magnetische Kräfte eine Drehung der Polarisationsebene und comprimirt dann das Glas seitlich, sodass es doppelbrechend wird, so nimmt gleichfalls die Drehung der Polarisationsebene mit zunehmender Doppelbrechung durch Druck sehr schnell ab.

Es ist nun fraglich, ob auch in Flüssigkeiten Doppelbrechung die Drehung der Polarisationsebene stark beeinflusst.

Schon Röntgen[1]) hat darauf aufmerksam gemacht, dass die electromagnetische Drehung der Polarisationsebene durch die von Kerr gefundene Doppelbrechung der Flüssigkeiten im electrischen Felde anscheinend nicht merklich beeinflusst werde. Meine sämmtlichen Versuche über Doppelbrechung durch Bewegung in circularpolarisirenden Flüssigkeiten haben mir gleichfalls gezeigt, dass die Drehung der Polarisationsebene durch die Doppelbrechung nicht erheblich beeinflusst wird. —

Man erkennt dies schon daraus, dass die Farbe, die die circularpolarisirende Flüssigkeit zwischen gekreuzten Nicols zeigt, bei Auftreten der Doppelbrechung an den Stellen, welche bei nichtdrehenden Flüssigkeiten dunkel bleiben (cf. Fig. 3), sich nicht merklich ändert.

Bei der Schwierigkeit der Versuche war es mir aber nicht möglich, quantitative Bestimmungen über eine etwaige Aenderung des Drehungsvermögens der Flüssigkeiten durch Doppelbrechung zu machen. Geeigneter für solche Untersuchung würde die gleichzeitige Erregung von electromagnetischer Drehung der Polarisationsebene und dielectrischer Doppelbrechung in Flüssigkeiten sein, und beabsichtige ich, Versuche nach dieser Richtung hin anzustellen.

Für den hier vorliegenden Zweck ist nur zu beachten, dass wenn neben der erzeugten Doppelbrechung eine Drehung der Polarisationsebene statt hat, die Schwingungsebenen des durch die Flüssigkeit gegangenen Lichtes nicht mehr die durch die einfache, oben dargelegte Theorie geforderte Lage (45° zum Radius) haben können.

Ich habe mich daher hauptsächlich darauf beschränkt, zu untersuchen, ob eine circularpolarisirende Flüssigkeit, welche dem Versuch unterworfen wird, Doppelbrechung zeigt oder nicht. Nur da, wo sehr auffällige Anomalien auftreten,

---

1) Röntgen, Wied. Ann. **10.** p. 91. 1880.

wie bei Leimlösungen, habe ich dieselben etwas näher untersucht.

Ricinusöl. — Einzelne Sorten Ricinusöl sind rechtsdrehend, andere linksdrehend.[1]) Die benutzte zeigte bei 100 mm durchstrahlter Länge eine Rechtsdrehung von 4°.

Die Substanz war so dickflüssig, wie reines Glycerin, die Doppelbrechung so beträchtlich, wie in Olivenöl.

Gummi arabicum. — Es wurde eine Lösung vom specifischen Gewicht 1,037 hergestellt $\mu = 6{,}4$. Die Drehung der Polarisationsebene im Apparat (100 mm durchstrahlte Schicht) betrug 4°.

Die Doppelbrechung war deutlich sichtbar. Eine angenäherte Messung der Veränderung in der Lage der Schwingungsebenen gegen die Theorie, ausgeführt durch Beobachtung der Lage der dunkeln, hier gefärbten Stellen (Fig. 3), betrug ca. 5°. Es wurde sodann die Lösung weiter verdünnt bis $\mu = 2{,}0$. Auch hier blieb die Doppelbrechung noch eben erkennbar.

Canadabalsam. — Die käufliche Substanz wurde mit Benzol verdünnt, sodass die Mischung etwa so zähflüssig war, wie Olivenöl.

Doppelbrechung deutlich sichtbar. Die Lage der Schwingungsebenen konnte in den Apparaten mit rotirendem Cylinder nicht bestimmt werden. Es wurde daher sowohl in der verdünnten Lösung wie in reinem Canadabalsam die Doppelbrechung nach der Methode von Maxwell dadurch erzeugt, dass in einem viereckigen, mit der Substanz gefüllten Gefäss, ein Spatel auf- und abbewegt wurde. Die Untersuchung ergab, dass die Schwingungsebenen jetzt sehr nahe die von der Theorie geforderte Lage hatten.

Die Untersuchung mit dem Spatel gab noch Veranlassung zu der folgenden Beobachtung. Es stehe der Spatel vertical; vor dem Gefäss sei ein horizontaler Spalt angebracht, und der Spatel schneide diesen Spalt senkrecht

1) Cf. Flückiger u. Hanbury, Pharmacographia. p. 813. London 1874.

gerade in der Mitte. Wird dann bei ruhendem Spatel das durchgegangene Licht bei gleichzeitiger Einschaltung einer Gypsplatte untersucht, so erhält man ein verticales Spectrum mit einem dunkeln Streifen. Wird jetzt der Spatel vertical abwärts bewegt, so rückt die eine Hälfte des schwarzen Streifens nach unten, die andere nach oben; bei umgekehrter Bewegung des Spatels sind die Bewegungen umgekehrt. Die Erklärung ist einfach. Die Zugrichtungen stehen auf beiden Seiten des Spatels senkrecht zu einander; wenn also bei einer Bewegung des Spatels auf der einen Seite der durch das Gypsblättchen erzeugte Gangunterschied vermehrt wird, wird er auf der anderen vermindert.

Nichtgelatinirender Leim. — Eine Leimlösung, hergestellt durch Auflösen von möglichst klarem käuflichem Leim, wurde unter Zusatz von etwas Schwefelsäure durch anhaltendes Kochen in eine Lösung übergeführt, welche selbst bei starker Concentration beim Stehen nicht mehr gelatinirte. Dieselbe wurde dann durch Zusatz von Wasser verdünnt und klar filtrirt:

$$d = 1{,}012, \qquad \mu = 3.$$

Doppelbrechung sehr deutlich sichtbar.

Eine andere, noch verdünntere Leimlösung, gleichfalls durch Kochen nicht gelatinirend gemacht, gab:

$$d = 1{,}009, \qquad \mu = 2.$$

Doppelbrechung war noch sichtbar.

Gelatinirender Leim. — Durch Auflösen von recht reinem Leim in heissem Wasser und Filtriren wurde eine möglichst klare Leimlösung hergestellt, die beim Stehen gelatinirte; dann wurde dieselbe soweit mit warmem Wasser verdünnt, dass beim Stehen ein Gelatiniren nicht mehr eintrat. Die Lösung war fast so flüssig wie Wasser. Die Doppelbrechung war noch eben sichtbar.

Eine etwas concentrirtere Lösung, von der leider der Reibungscoëfficient nicht bestimmt wurde, welche aber gleichfalls noch fast wie Wasser floss, gab sehr deutliche Doppelbrechung. Die Drehung der Polarisationsebene betrug bei dieser Lösung ca. 8° für 100 mm.

Die Lage der Schwingungsebenen war, wie zu erwarten, auch hier ziemlich stark gegen die von der Theorie für nicht circularpolarisirende Flüssigkeiten geforderte Lage verschoben.

Endlich wurde eine noch concentrirtere Lösung untersucht, welche während des Versuchs noch nicht gelatinirt war, später beim längeren Stehen aber gelatinirte.

Sie zeigte sehr kräftige Doppelbrechung und bei spectraler Untersuchung noch folgende eigenthümliche Erscheinung: Es wurde bei Benutzung des kleinen Apparates, wie oben angegeben, ein verticaler Spalt und Gypsblatt eingeschaltet. Bei langsamem Andrehen des rotirenden Cylinders wurde, wie zu erwarten, eine Verschiebung des dunkeln Streifens beobachtet, wie dieselbe in Fig. 2 gezeichnet ist. Wuchs dann schnell die Umdrehungsgeschwindigkeit des Cylinders, so nahm der dunkle Streifen plötzlich die Form der Figur 5 an. Ich habe nicht ermitteln können, woher die Erscheinung rührt. Es schien fast, als ob der Leim in der Mitte zwischen dem rotirenden und festen Cylinder durchriss. Doch ist dann schwer verständlich, weshalb die erhebliche Streifenverschiebung auch in der Nähe des festen umschliessenden Messingcylinders eintrat.

Fig. 5.

Keine deutliche Doppelbrechung geben:

Dextrinlösung. — Dieselbe war ziemlich stark gefärbt und zeigte eine sehr starke Drehung, sodass wohl durch diese letztere die Beobachtung der Doppelbrechung zu sehr erschwert wurde.

Albuminlösung.

Terpentinöl.

So unvollkommen die vorstehenden Versuche auch sind, so lehren sie doch Folgendes:

1) Die Grösse der inneren Reibung der Flüssigkeiten ist nicht in erster Linie bestimmend für das Auftreten von

Doppelbrechung bei Bewegung der Flüssigkeiten, da solche mit verhältnissmässig kleinen Reibungscoëfficienten schon beträchtliche Doppelbrechung zeigen, während andere mit sehr grosser innerer Reibung dieselbe nicht erkennen lassen.

2) Die Flüssigkeiten, welche selbst bei geringer innerer Reibung doppelbrechend werden, gehören zu den sogenannten Colloïden (Leim, Gummi, Collodium) oder zu den Oelen, dagegen ist bei den Lösungen krystallinischer Körper, selbst wenn die innere Reibung sehr erheblich ist, mit den angewandten Mitteln keine Doppelbrechung zu beobachten. Selbstverständlich ist damit nicht ausgeschlossen, dass bei verbesserten Untersuchungsmethoden nicht auch in solchen Substanzen Doppelbrechung erzeugt werden könne.

3) Die durch Bewegung erzeugte Doppelbrechung beeinflusste in den circularpolarisirenden Flüssigkeiten die Drehung der Polarisationsebene nicht erheblich. Dabei ist freilich zu beachten, dass in den obigen Versuchen selbst die stärkste Doppelbrechung immer nur einen Gangunterschied von etwa einer halben Welle bei Durchstrahlung einer ziemlich langen Flüssigkeitssäule hervorbrachte. — Es könnte mithin eine starke Doppelbrechung in einer Flüssigkeit möglicherweise die Drehung der Polarisationsebene sehr merklich beeinflussen.

4) In Collodiumlösungen liegen die Axen der Doppelbrechung (Schwingungsebenen der durchgehenden Lichtstrahlen) nicht in den von der Theorie geforderten Azimuthen. Eine Erklärung dieser Anomalie konnte nicht gefunden werden.

5. Die Beziehungen zwischen Reibungscoëfficienten, elastischen Eigenschaften und Doppelbrechung der Flüssigkeiten.

Zum Schluss will ich die Ueberlegungen, die mich veranlassten, mich mit der Doppelbrechung der Flüssigkeiten zu beschäftigen, in Kürze auseinandersetzen.

In der Einleitung zu seiner Abhandlung „On the dynamical Theory of Gases“[1]) entwickelt Maxwell einige all-

1) Maxwell, Phil. Mag. (42.) **35.** p. 129 ff. 1868.

gemeine, sehr einfache Betrachtungen, aus welchen sich ergibt, dass der Coëfficient der inneren Reibung einer Flüssigkeit aufgefasst werden kann als das Product zweier anderen Grössen, von denen die eine die Bedeutung des Elasticitätscoëfficienten für eine scheerende Deformation (shearing strain) hat (Coëfficient der Rigidität), die andere eine Zeit ist, und zwar diejenige, in der eine Spannung in der Flüssigkeit von ihrem ursprünglichen Werth nach der Deformation durch die Molecularreibung auf $1/e$ dieses Werthes herabsinkt. Maxwell nennt diese Grösse Relaxationszeit oder Modulus der Relaxationszeit.

Es ist mithin nach Maxwell $\mu = ET$, wo μ den Reibungscoëfficienten, E den bezüglichen Elasticitätscoëfficienten und T die Relaxationszeit bezeichnet.

Der Elasticitätscoëfficient für eine scheerende Deformation ist bekanntlich numerisch gleich dem doppelten Werth des Elasticitätscoëfficienten für longitudinalen Zug.

In festen Körpern kann T unendlich gross sein und ist jedenfalls immer sehr gross, und dann ist, da E endlich ist, auch μ unendlich oder wenigstens sehr gross. Da in einem festen Körper E leicht bestimmt werden kann, so könnte man, wenn es gelingt, für denselben Körper T zu bestimmen, zur Kenntniss der inneren Reibung des betreffenden festen Körpers kommen.

In Flüssigkeiten ist T jedenfalls immer sehr klein; gelänge es aber, für die verschiedenen Flüssigkeiten T zu bestimmen, so würde, da μ für dieselben immer leicht durch Strömung in Capillaren ermittelt werden kann, E zu berechnen sein. Man hätte damit ein Mittel, die Elasticitätscoëfficienten für longitudinalen Zug für die Flüssigkeiten zu bestimmen, und mithin ausser dem Volumencompressionscoëfficienten eine zweite die elastischen Eigenschaften der Flüssigkeiten charakterisirende Grösse. Für die Luft hat Maxwell in der citirten Abhandlung die Relaxationszeit berechnet, indem er E (die Rigidität) gleich $^3/_5$ der Volumenelasticität setzt.

Er findet für Luft von Atmosphärendruck:

$$T = \frac{1}{5099\,100\,000} \text{ Secunde.}$$

Für eine tropfbare Flüssigkeit ist selbst angenähert eine Berechnung von E aus der Compressibilität nicht möglich.[1]) Thomson gibt an, dass möglicherweise für gelatinöse Substanzen, wie Leim oder Kautschuk, der Volumencompressionscoëfficient mehrere hundertmal grösser sei, als der Coëfficient der Rigidität.

Dementsprechend ist von Röntgen[2]) nachgewiesen, dass das Verhältniss der Quercontraction zur Längendilatation für Kautschuk sich dem Werth 0,5 nähert.

Die Bestimmung der Relaxationszeit einer Flüssigkeit bietet also, wie man sieht, ein erhebliches Interesse. Die Erzeugung von Doppelbrechung in Flüssigkeiten, und die Beobachtung des Verlaufs dieser Doppelbrechung würde nun die Möglichkeit zu einer Bestimmung von T bieten.

Man wird nämlich in erster Annäherung zweifellos, wie bei den festen Körpern, bei den Flüssigkeiten die etwa durch eine plötzliche Deformation entstandene Doppelbrechung proportional setzen dieser Deformation und somit zugleich der durch diese Deformation bedingten Spannung. Verschwindet nun bei constant gehaltener Deformation durch Molecularbewegung die Spannung, so verschwindet mit ihr proportional die Doppelbrechung.

Ist mithin D die Doppelbrechung (im Gangunterschied der beiden Strahlen gemessen) im Moment der vollendeten Deformation S, und F die Spannung, so ist nach Maxwell, wenn die Zeit vom Moment der Deformation an gerechnet wird:

$$D = KF = KES\,e^{-\frac{t}{T}}\,^{3}),$$

wo K ein Proportionalitätsfactor. Für irgend eine andere Zeit t' nach der Deformation ist:

$$D' = KF = K.ES\,e^{-\frac{t'}{T}}; \quad \text{also:} \quad \frac{D'}{D} = e^{-\frac{t'-t}{T}}.$$

Es wäre mithin nur das Abklingen der Doppelbrechung

1) Cf. Sir W. Thomson, Encyclopädia brittannica. Artikel Elasticity, § 47).

2) Röntgen, Pogg. Ann. 159. p. 601. 1876.

3) Maxwell, l. c. p. 134.

nach der Deformation zu beobachten, d. h. der Betrag der Doppelbrechung in zwei bestimmten Zeitmomenten, so wäre damit T, und nach Bestimmung von μ auch E gefunden.

Bevor man daran denken kann, T für Flüssigkeiten zu bestimmen, muss zuerst der Nachweis geführt werden, dass die Relaxationszeit nicht eine für alle Beobachtungen verschwindende Grösse sei.

Ist T unendlich klein, so kann überhaupt keine Doppelbrechung beobachtet werden. Es musste mithin damit begonnen werden, zunächst die Doppelbrechung durch Bewegung in möglichst vielen Flüssigkeiten nachzuweisen. — Dabei lag es nahe, anzunehmen, dass bei Flüssigkeiten mit sehr grossen Reibungscoëfficienten am ehesten günstige Resultate zu erzielen seien. Diese Voraussicht wurde durch meine Versuche in keiner Weise bestätigt.

Zuckerlösung, Glycerin, Wasserglaslösung, concentrirte Chlorcalciumlösung etc., Flüssigkeiten, die Reibungscoëfficienten haben, die ausserordentlich viel grösser sind als der des Wassers, geben keine Doppelbrechung, während geringe Zusätze von colloidalen Substanzen oder Mischungen von Petroleum und Oel sehr gute Doppelbrechung zeigten.

Die Doppelbrechung ist jedenfalls eine Function der beiden Grössen E und T; macht man die Annahme, dass ihr Auftreten hauptsächlich durch die Grösse von T bedingt sei, so würde daraus folgen, dass den colloidalen Substanzen und Oelen, gegenüber den anderen Flüssigkeiten, eine sehr grosse Relaxationszeit zukommt. Vielleicht ist die Ursache des in mancher anderen Beziehung so verschiedenen Verhaltens der colloidalen und krystalloiden Substanzen auch wesentlich darin zu suchen, dass den ersteren eine erhebliche, den letzteren eine sehr kleine Relaxationszeit zukommt. —

Selbstverständlich wird dieser Unterschied nur ein gradueller sein, und mit grösseren Hülfsmitteln und mit Beseitigung von manchen Schwierigkeiten, die meine Versuche sehr störten, wird es vermuthlich später gelingen, auch für Wasser und ähnliche Flüssigkeiten die Doppelbrechung zu erhalten.

Ich will übrigens bemerken, dass ich bei sehr eingedicktem Canadabalsam und eingedicktem, immerhin noch etwas flüssigem Leim das Relaxiren der Doppelbrechung, ebenso wie Mach, ganz wohl beobachten konnte. Es schien mir aber nicht angezeigt, zu versuchen, von diesen chemisch so wenig definirten Körpern die Relaxationszeit und den Reibungscoëfficienten zu bestimmen.

Strassburg i. E., 1881.

VII. *Neue Modification des Lichtes durch Reflexion an engen Metallgittern;* *von J. Fröhlich in Budapest.*

(Vorläufige Mittheilung.)

Die bisherigen experimentellen Untersuchungen des durch durchsichtige Beugungsgitter ungebeugt hindurchgehenden und des von solchen geritzten Flächen direct reflectirten Lichtes ergaben, dass dieses denselben Polarisationszustand besitze wie das durch dieselbe ungeritzte Platte gehende oder von deren glatten Fläche reflectirte Licht.[1]) Für gebeugtes Licht gilt dies nicht.

Die bei diesen Versuchen benutzten Glasgitter hatten kein kleineres Intervall als etwa 0,0025 mm. Wiederholt man jedoch diese Versuche mit einem jener Gitter, die in jüngster Zeit von D. C. Chapman in New-York mit Rutherford's Theilungsmaschine in vorzüglicher Ausführung auf Spiegelmetall angefertigt werden und auf eindreiviertel Zoll englisch angeblich 27880 Striche enthalten, so findet man wesentlich andere Erscheinungen. Das von der geritzten Fläche direct reflectirte Licht hat bedeutend ande-

1) Quincke, Pogg. Ann. **116.** p. 34; 55—56. 1872; Fröhlich, Wied. Ann. **1.** p. 332. 1877.

ren Polarisationszustand als das von der etwa einen halben Zoll engl. breiten, polirten Randfläche reflectirte Licht.

Die Constatirung und numerische Bestimmung dieser Abweichung bildet den Gegenstand vorliegender Mittheilung. Die Messungen geschahen mittelst eines vorzüglichen Jamin'schen Kreises, der horizontal und vertical einstellbar ist, im homogenen Natriumlicht.

1. Das Collimatorrohr des horizontal gestellten Kreises trug die Collimatorlinse und davor den mit Positionskreis versehenen Polarisator; das Beobachtungsrohr einen Babinet'schen Compensator und den ebenfalls mit Positionskreis versehenen Analysator. Das Gitter wurde auf das Tischchen in der Mitte des Kreises in solcher Höhe gestellt, dass in der oberen, bez. unteren Hälfte des Gesichtsfeldes die nur von dem von der geritzten, bez. der polirten Fläche reflectirtem Lichte gebildeten Interferenzstreifen auftraten. Sofort bemerkte man eine beträchtliche Verschiebung der oberen Streifen gegen die unteren; ferner eine bedeutende Differenz zwischen den Stellungen des Analysators, welche dem dunkelsten Zustande der oberen, bez. der unteren Streifen entsprachen. Auch zeigte sich, dass die Abweichungen in Bezug auf Vorzeichen und Werth wesentlich verschieden sind, je nachdem die Striche in der Einfallsebene liegen oder senkrecht zu derselben sind.

Die Polarisationsverhältnisse des direct reflectirten Lichtes wurden mittelst Compensator und Analysator bei verschiedenen Einfallswinkeln gemessen; die Positionskreise gestatteten die Ablesung von einer Minute; 15,22 Umdrehungen der Compensatortrommel entsprachen einer Wellenlänge. Folgende Tabelle enthält die so gefundenen Daten, jede aus zehn Ablesungen berechnet; i bedeutet den Einfallswinkel, φ das Polarisationsazimuth des einfallenden Lichtes, ψ das Azimuth des Analysators, bei welchem die Streifen im reflectirten Licht die grösste Dunkelheit haben, und dessen Tangente gleich ist dem Amplitudenverhältniss der zur Einfallsebene parallel und senkrecht schwingenden Componente; Δ den Gangunterschied dieser Componenten in Tausendtheilen von Wellenlängen ausgedrückt. Die Zeichen $\equiv$, $\circ$, $|||$ beziehen sich

auf Licht, das von der geritzten Fläche mit zur Einfallsebene parallelen Strichen, von der polirten und von der geritzten Fläche mit zur Einfallsebene senkrechten Strichen reflectirt ist.

Tabelle I.

$\varphi = 45°$.

i	$\psi =$			$\Delta =$		
	≡	o	|||	≡	o	|||
85°	41° 23′	39° 53′	38° 10′	+ 67	+ 82	+ 48
80	39 43	37 1	33 22	115	162	102
75	39 11	36 7	29 34	162	219	161
70	41 14	37 1	27 2	209	279	237
65	41 33	37 43	26 59	228	320	307
60	39 19	38 27	28 17	262	364	394
55	37 49	40 28	32 16	296	393	414
50	37 26	40 42	37 58	327	422	446
45	36 47	41 37	43 25	361	443	461
40	35 19	42 31	47 41	377	456	468
35	34 29	44 10	48 6	401	463	477
30	35 27	44 43	48 43	466	475	492

2. Instrument und Gitter blieben in früherer Anordnung; hierauf wurde das Azimuth des einfallenden Lichtes durch Drehen des Polarisators geändert; es zeigte sich, dass dadurch nicht nur ψ, sondern zugleich auch die Lage der Interferenzstreifen merklich geändert wurde. Folgende Tabelle enthält für einige Einfallswinkel die Werthe von ψ und Δ bei verschiedenen Azimuthen, aus je fünf Ablesungen berechnet.

Tabelle II.

	$i = 80°$				$i = 70°$				$i = 60°$			
	ψ		Δ		ψ		Δ		ψ		Δ	
	≡	|||	≡	|||	≡	|||	≡	|||	≡	|||	≡	|||
0°	2° 25′	—	+518	—	3° 47′	—	+507	—	5° 40′	—	+475	—
5	4 15	3° 53′	202	+125	5 36	3° 25′	338	+269	7 1	4° 4′	371	+426
5	12 8	9 57	136	111	13 44	6 31	246	250	13 31	8 53	315	406
5	39 43	33 22	115	102	41 14	27 2	209	237	39 19	28 17	262	394
5	73 37	66 50	100	96	74 22	56 59	185	232	74 23	61 36	240	390
5	84 59	84 5	+ 74	+ 81	85 42	78 19	+142	221	86 51	78 50	+155	+376
0	87 25	—	−366	—	86 56	—	−289	—	83 45	—	−235	—

φ	$i = 50°$						$i = 40°$						$i = 30°$					
	ψ				Δ		ψ				Δ		ψ				Δ	
	=				−		=				−		=				−	
0°	5°	57′	—		+442	—	6°	37′	—		+427	—	5°	6′	—		+405	—
5	8	25	5°	6′	394	+462	7	56	8°	24′	407	+488	7	54	7°	42′	430	+50
15	14	2	12	12	361	451	14	30	16	30	395	473	13	38	17	7	458	49
45	37	26	37	58	327	446	35	19	47	41	377	468	35	27	48	43	466	49
75	72	55	70	17	304	441	70	49	75	55	359	463	68	47	76	5	456	48
85	85	21	82	41	+153	+431	83	31	84	8	+259	+455	82	30	84	56	+412	+47
90	83	27	—		−147	—	83	24	—		− 33	—	85	10	—		− 13	—

Das Zeichen — bei der verticalen Stellung der Striche deutet an, dass das Licht merklich elliptisch polarisirt ist, aber wegen seiner Unbestimmtheit nicht gemessen werden konnte. Die Daten zeigen, dass bei ein und demselben Einfallswinkel das Verhältniss $\operatorname{tg}\varphi : \operatorname{tg}\psi$ nicht denselben Werth behält; dass das zur Einfallsebene senkrecht, bez. parallel schwingende, einfallende Licht durch Reflexion an der geritzten Fläche elliptisch polarisirt wird. Es möge bemerkt werden, dass diese Aenderungen von ψ und Δ bei Aenderung von φ auch im gebeugten Lichte auftreten.

3. Zur Messung der relativen Phasenänderung der einzelnen Schwingungscomponenten durch Reflexion an der geritzten Fläche wurden die Newton'schen Interferenzringe benutzt. Eine Linse von 10,68 m Krümmungsradius wurde in der Weise auf die Gitterfläche gelegt, dass der Berührungspunkt in die Grenzlinie der geritzten und der polirten Fläche fiel. Die Begrenzung der entstehenden dunklen Ringe ist im homogenen Lichte genügend scharf, um den Unterschied der Durchmesser der beiden Arten von Halbringen schon mit freiem Auge wahrzunehmen.

Diese Ringe wurden nun mit einem Fernrohre von 60 cm Objectweite, das an dem vertical gestellten Jamin'schen Kreise befestigt war, beobachtet; die erwähnte Grenzlinie lag in der Einfallsebene, die Projectionen der Durchmesser auf die Ebene des Gesichtsfeldes wurden längs dieser Linie mittelst eines an das Fernrohr befestigten Ocularmikrometers gemessen, 1,033 Umdrehungen des letzteren ent-

sprachen der Länge eines Millimeters. Das einfallende Licht war natürliches; vor dem Oculare des Fernrohres befand sich ein drehbares Nicol, durch dessen geeignete Lage man die Ringe in zur Einfallsebene senkrecht oder parallel polarisirtem, nach Entfernung derselben in natürlichem Lichte beobachten konnte.

Aus den gemessenen Projectionen ϱ_1 und ϱ_1' der Halbmesser der Ringe an der polirten, bez. geritzten Fläche lässt sich auf die Phasendifferenz schliessen. Bezeichnet δ und ω für den n-ten dunklen Ring die durch den Wegunterschied und die Reflexion am Glase und der Fläche hervorgebrachten Phasenunterschiede, δ' und ω' dieselben für Ringe an der geritzten Fläche, dann gilt nach der elementaren Theorie dieser Erscheinung:

$$\delta + \omega = \frac{2n+1}{2}\pi; \qquad \delta' + \omega' = \frac{2n+1}{2}\pi;$$

$$\delta = 2\pi\frac{2d}{\lambda}\cos i; \qquad \delta' = 2\pi\frac{2d'}{\lambda}\cos i,$$

wobei d, d' die Dicke der Luftschicht an den Stellen der dunklen Ringe bedeuten. Ist ferner ϱ und ϱ' der wahre Werth der Radien zueinander gehöriger Halbringe, R der Krümmungsradius der Linse, dann wird:

$$d = \frac{\varrho^2}{2R}; \qquad d' = \frac{\varrho'^2}{2R}; \qquad \varrho_1 = \varrho\cos i; \qquad \varrho_1' = \varrho'\cos i;$$

daraus das Verhältniss der gesuchten Phasendifferenz zu 2π:

$$\frac{\omega' - \omega}{2\pi} = \vartheta = \frac{\varrho_1^2 - \varrho_1'^2}{\lambda R\cos i}.$$

In beifolgender Tabelle sind die aus je fünf Ablesungen gerechneten Werthe von $1000.\vartheta$ enthalten; die Zeichen $\perp$, $=$, N beziehen sich auf Licht, das zur Einfallsebene senkrecht oder parallel polarisirt ist, schliesslich auf natürliches Licht. Die Daten haben wegen der Natur der zum Messen benutzten Erscheinung nicht die Genauigkeit der in den anderen Tabellen enthaltenen.

Tabelle III.

$1000 . \vartheta =$

i	$\perp$		$=$		N	
	≡	|||	≡	|||	≡	|||
80°	00	+40	00	00	00	+29
70	+33	+34	−11	00	+28	+65
60	—	—	−20	− 26	00	00
50	—	—	−22	− 24	−19	00
40	00	−23	−25	− 16	−23	−24
30	−22	−52	−51	−115	−54	−74

An den mit — bezeichneten Stellen konnten wegen Nähe des Polarisationswinkels des Glases der Linse nur sehr unbestimmte Ringe entstehen. —

Aus Beugungsversuchen, wo senkrecht auf das Gitter fallendes Licht die ersten Hauptmaxima zu beiden Seiten der Normale bei dem Winkel 23° 38′ bildete, fand sich die Entfernung der Striche voneinander als 0,001 470 7 mm; unter dem Mikroskop betrachtet, erschien die Breite der Furchen nahezu gleich der der zwischen ihnen liegenden Flächen; demnach besteht das Gitter aus Streifen, deren Breite nur wenig grösser ist als eine Wellenlänge.

Alle bisherigen Theorien der Reflexion und Diffraction setzen voraus, dass die Lichtbewegung an solchen Streifen dieselbe sei, als ob sie zu einer gegen die Wellenlänge sehr grossen Wellenfläche gehörte, und Ränder nicht störend wirkten; ferner, dass einfallendes Licht, welches parallel oder senkrecht zur Einfallsebene polarisirt ist, auch nach der Reflexion dieselbe Polarisation besitze.

Die mitgetheilten Versuche erweisen mit Entschiedenheit, dass bei optischen Erscheinungen, die durch so enge Metallgitter entstehen, obige Voraussetzungen nicht mehr gelten dürfen.

Physik. Inst. der Univ. Budapest, Februar 1881.

VIII. *Ein Apparat zur Beobachtung der Newton'schen Ringe; von Leonh. Sohncke.*

Nachtrag zu: Neue Untersuchungen über die Newton'schen Ringe von L. Sohncke und A. Wangerin.

Um die von A. Wangerin und mir kürzlich beschrieschriebenen[1]) Erscheinungen bequem messend verfolgen zu können, habe ich jetzt einen eigenen Apparat[2]) construirt, dessen Einrichtung ich hier beschreiben will.

Ein Mikroskop steckt verschiebbar in einer Hülse *H* (siehe die Fig. 4 Taf. I); das cylindrische Mikroskoprohr ist mit einer Theilung in halbe Millimeter versehen, mittelst welcher die jedesmalige Stellung eventuell unter Anwendung eines Nonius abgelesen werden kann. Die Hülse *H* ist um eine zur Mikroskopaxe rechtwinkelige, horizontale Axe drehbar. Die Axenlager befinden sich in den vorderen Theilen der Träger *h* von Messing, welche auf einem gemeinsamen Messingstück aufsitzen. Die Axe ragt beiderseits aus ihren Trägern heraus; am einen Ende trägt sie einen fest mit ihr verbundenen getheilten Quadranten, dessen eine Speiche parallel der Mikroskopaxe nach dem Objectiv hin gerichtet ist und als Nullpunkt der Winkelzählung dient, während die andere dazu senkrechte Speiche nach unten weist. Aus diesem Axenende hängt ein Loth herab, dessen Stellung am Quadranten den Einfallswinkel abzulesen gestattet. Eine Ueberfangsschraubenmutter an dem anderen Axenende lässt die Axe in jeder beliebigen Lage feststellen. — Das Messingstück mit den Trägern *h* ist ein Schlitten, der sich durch die Mikrometerschraube M_1 parallel zur Drehaxe des Mikroskops, also senkrecht zur Einfallsebene, verschieben lässt. Die Schienen dieses Schlittens und seine Mikrometerschraube sind selber die Theile eines zweiten Schlittens, den eine zweite, zur vorigen senkrechte Mikrometerschraube M_2 vorwärts und rückwärts, also parallel der Einfallsebene ver-

1) Sohncke u. Wangerin, Wied. Ann. **12.** p. 1. 1881.

2) Eine Beschreibung des Apparates findet sich auch Zeitschr. f. Instrumentenkunde. **1.** p. 55. 1881.

schiebt. Zwei Millimetertheilungen, an den Schienen der Schlitten angebracht, lassen die Grössen dieser beiden Verschiebungen ablesen; Bruchtheile von Millimetern liest man an den Trommeln der Mikrometerschrauben ab. — Das ganze Instrument steht auf einer schweren eisernen Grundplatte G mit drei Füssen, von denen sich in der Fig. 4 Taf. I zwei decken. Die Gläsercombination g wird auf das hoch und nieder zu stellende Tischchen T gelegt.

Die für die Lage der Newton'schen Ringe im Raume am meisten charakteristische Erscheinung besteht darin, dass diejenigen Ringpunkte, welche der durch das Centrum der Ringe gelegten Einfallsebene angehören, sämmtlich auf einer gewissen geraden Linie, der Hauptgeraden, liegen, die schräg gegen das Licht hin ansteigt, und deren grösste Neigung gegen den Horizont beim Einfallswinkel $54^0\ 44'$ stattfindet und $19^0\ 28'$ beträgt. Es schien mir nützlich, diese Erscheinung unmittelbar ohne weitere Messungen nachzuweisen. Dazu dient eine Einrichtung, welche es ermöglicht, bei beliebigem Einfallswinkel das Mikroskop jedesmal parallel der Hauptgeraden hinzuführen. Hat man es dann in der centralen Einfallsebene so gestellt, dass irgend ein Ring scharf erscheint, so werden bei solchem Verschieben nacheinander auch alle folgenden Ringe scharf gesehen, während dieselben bei horizontaler Hinführung des Mikroskops sehr bald anfangen, verwaschen zu erscheinen. Die Einrichtung besteht darin, dass die Schienen des untersten Schlittens nicht auf der Grundplatte, sondern auf einer anderen ebenen Platte P angebracht werden, welche um eine zur Einfallsebene senkrechte Axe drehbar ist und unter beliebiger Neigung gegen den Horizont (zwischen 0^0 und 20^0) festgestellt werden kann. Die Platte ist vorn in der Mitte ausgeschnitten wie ein Hufeisen, damit beim Neigen dieser Platte die Gläsercombination ungestört stehen bleiben kann. — Zu dem Versuche gibt man zunächst P die Neigung ω, welche der Hauptgeraden für den gewünschten Einfallswinkel ϑ zukommt; sie ergibt sich aus der Formel:

$$\operatorname{tg} \omega = \frac{\sin \vartheta \,.\, \cos \vartheta}{1 + \cos^2 \vartheta}.$$

Dann stellt man das Mikroskop unter dem Einfallswinkel ϑ ein, was vermittelst des Lothes am Quadranten ohne weiteres ausführbar ist. Ist dann das Mikroskop so gestellt, dass irgend ein in der centralen Einfallsebene befindlicher Ringpunkt scharf erscheint, so braucht man nur den Schlitten vermittelst M_2 parallel der Einfallsebene zu verschieben, um alle Ringe in voller Schärfe vorüberziehen zu sehen.

Als Lichtquelle für einfarbig gelbes Licht verwendet man am besten einen Asbestfaden, der mit seinem unteren Ende in eine Kochsalzlösung taucht, und dessen umgebogenes oberes Ende in eine Bunsen'sche Heizflamme ragt. — Die Erscheinung gewinnt wesentlich an Schärfe, wenn man das an der oberen Glasfläche reflectirte Licht, welches ja zum Zustandekommen der Erscheinung nichts beiträgt, abblendet. Dazu senkt man, von einem seitlich aufgestellten Halter aus, einen undurchsichtigen Schirm mit seiner horizontalen Unterkante bis nahe auf die Glasfläche. Die günstigste Stellung für den Schirm bei Beobachtung irgend eines Ringes wird durch Probiren leicht gefunden. — Zur Verschärfung der Erscheinung (wenigstens ausserhalb der centralen Einfallsebene) ist es zweckmässig, statt der freien Flamme möglichst parallel gemachtes Licht anzuwenden, indem man ein kleines, durch die Flamme beleuchtetes Loch eines undurchsichtigen Schirmes in den Brennpunkt einer Sammellinse bringt.

Ein Exemplar eines solchen Apparates ist für das physikalische Cabinet des Karlsruher Polytechnikums durch den Mechaniker Martin daselbst bereits ausgeführt.

IX. *Magnetische Untersuchungen;* *von E. Warburg.*

(Aus den Freiburger Berichten, Bd. 8, vom Verf. mitgetheilt.)

I. Ueber einige Wirkungen der Coërcitivkraft.

Unter der Coërcitivkraft versteht man die Ursache der Erscheinung, dass von dem Magnetismus, welcher durch eine magnetisirende Kraft im Eisen erregt ist, ein Theil nach Aufhören der magnetisirenden Kraft zurückbleibt.

Die folgende Erscheinung ist offenbar auch eine Wirkung der Coërcitivkraft. Man habe einem Eisendraht durch eine longitudinale magnetisirende Kraft K_1 ein gewisses permanentes Moment m_0 ertheilt. Lässt man nun auf den Draht magnetisirende Kräfte wirken, die von 0 bis K_1 stetig wachsen und dann von K_1 bis 0 wieder stetig abnehmen, so findet man für dieselbe magnetisirende Kraft K das magnetische Moment grösser, wenn K im Abnehmen, als wenn es im Wachsen begriffen ist. Nach einigen Wiederholungen dieser Operation findet man den Draht in einem stationären Zustande, in welchem sich immer für $K = 0$ ein und dasselbe permanente Moment m_0 und für $K = K_1$ ein und dasselbe Moment $m = m_0 + m_1$ ergibt. Stellt man daher für diesen Zustand des Drahtes das magnetische Moment desselben als Function der magnetisirenden Kraft graphisch dar, so erhält man eine geschlossene Curve C derart, wie Fig. 5 Taf. I sie darstellt, in welcher der auf- und absteigende Ast durch Pfeile unterschieden sind; mit Ausnahme des Minimal- (0) und Maximalwerthes (K_1) von K gehören zu jedem Werthe von K zwei Werthe von m.

Obgleich ich diese Thatsache [1]) in der einschlägigen Literatur nicht ausgesprochen finden konnte, so darf ich doch nicht annehmen, dass sie denjenigen unbekannt sei, welche den Zusammenhang zwischen magnetischem Moment und magnetisirender Kraft studirt haben.

Man scheint aber übersehen zu haben, dass von dieser Thatsache eine Reihe von Erscheinungen abhängen und durch sie ihre ausreichende Erklärung finden, welche man bisher theils anders und, wie ich glaube, nicht richtig erklärt, theils nicht im Zusammenhang mit dieser Thatsache studirt hat.

Dies zu zeigen und einige Messungen über die besprochene Wirkung der Coërcitivkraft mitzutheilen, ist der Zweck dieses Aufsatzes.

1) Mit dieser Thatsache hängen Erscheinungen zusammen, welche W. Thomson über den Einfluss der Torsion eines Eisendrahtes auf sein magnetisches Moment beobachtet hat (Phil. Trans. **170.** p. 68—72. 1879) und welche auch ich fand, ohne von Thomson's Untersuchungen Kenntniss zu haben; vielleicht auch Beobachtungen von E. Cohn über das thermoelectrische Verhalten gedehnter Eisendrähte (Wied. Ann. **6.** 388—392).

Digitized by Google

In § 1 und 2 wird ein Satz entwickelt, aus welchem die Bedeutung der geschilderten Erscheinung hervorgeht. § 3, 4 und 5 enthalten Messungen über dieselbe. In § 6 wird ihr Zusammenhang mit der Wärmeerzeugung durch Magnetisiren und Entmagnetisiren dargelegt und in § 7 wird aus ihr die grosse dämpfende Wirkung erklärt, welche eine Eisenplatte auf einen über ihr schwingenden Magnet ausüben kann.

§ 1.

Die Bedeutung der Thatsache, von welcher die Rede ist, erhellt sogleich aus folgendem Satze:

Während die Kraft K von 0 bis K_1 wächst und von K_1 bis 0 wieder abnimmt, ist an dem Drahte eine Arbeit geleistet worden, welche in absolutem Maass durch die von der Curve C (Taf. I Fig. 5) umschlossene Fläche dargestellt wird.

Es ist dabei angenommen, dass die Kraft K longitudinal und über den Draht hin constant sei; dass ferner der Draht sich in dem vorhin geschilderten stationären Zustande befinde; endlich wollen wir zuerst der Einfachheit halber den Draht unendlich dünn annehmen, sodass er als gleichförmig magnetisirt angesehen und durch zwei Magnetpole an seinen Enden ersetzt werden kann.

Der Anschaulichkeit halber denken wir uns ferner das Magnetfeld, in das der Draht gebracht wird, herrührend von zwei gleichen permanenten Magneten, deren Mittelpunkte zusammenfallen, und deren magnetische Axen einen Winkel 2α miteinander bilden (Taf. I Fig. 6). Der Draht werde mit seiner Axe in die Halbirungslinie des Winkels 2α gebracht; es sei sowohl die Länge der permanenten Magnete als auch die Länge des Drahtes unendlich klein gegen die Entfernung r des Drahtmittelpunktes D von dem Mittelpunkte der Magnete O. Die magnetisirende Kraft, welche dann auf den Draht wirkt, ist nach seiner Axe gerichtet und hat den constanten Werth:

$$K = -\frac{4m' \cdot \cos\alpha}{r^3},$$

wo m' das magnetische Moment eines der permanenten Magnete bedeutet, K positiv gerechnet wird, wenn es die Richtung OD hat, und α der Winkel zwischen OD und der magnetischen Axe eines der permanenten Magnete ist.

Es ändert sich also K mit α und indem man α von $\frac{1}{2}\pi$ bis α abnehmen und wieder bis $\frac{1}{2}\pi$ wachsen lässt, wird K die Werthe von 0 bis K_1 und von K_1 bis 0 zurück durchlaufen, wobei das in dem Drahte inducirte Moment von m_0 bis m wachsen und von m bis m_0 wieder abnehmen wird.

Um aber die permanenten Magnete um den Winkel $d\alpha$ zu drehen, müssen wir wegen des im Drahte inducirten Magnetismus Arbeit aufwenden, welche durch:

$$-m \cdot \frac{dK}{d\alpha} \cdot d\alpha$$

gemessen wird, indem das Potential der permanenten Magnete in Bezug auf den Draht den Werth $-m.K$ hat. Es ist folglich die ganze Arbeit A, welche aufgewendet werden muss, während K von 0 bis K_1 wächst und von K_1 bis 0 wieder abnimmt:

(1) $$A = -\int m\, dK,$$

wo das Integral über die geschlossene Curve C zu nehmen ist und folglich die von dieser Curve umschlossene Fläche darstellt, was zu beweisen war.

Zusatz. Ein allgemeinerer Satz ist der folgende: ein beliebiger Eisenstab werde in ein homogenes Magnetfeld gebracht, während dann die Componenten X, Y, Z der magnetisirenden Kraft von irgend welchen Anfangswerthen aus eine Reihe von Werthen durchlaufen und schliesslich zu den Anfangswerthen zurückkehren, ist an dem Stabe die Arbeit:

$$A = -\int m_x\, dX - \int m_y\, dY - \int m_z\, dZ$$

geleistet worden, wo m_x, m_y, m_z die Componenten des magnetischen Momentes nach den Coordinatenaxen sind.

Das Magnetfeld rühre nämlich her von permanenten Magneten, deren Potential V sei. Ist $d\tau$ ein Volumenelement des Stabes, α, β, γ die Componenten der Magnetisirung desselben, dW das Potential der permanenten Magnete in Bezug auf $d\tau$, so ist:

$$dW = d\tau\left(\alpha \cdot \frac{dV}{dx} + \beta \cdot \frac{dV}{dy} + \gamma \cdot \frac{dV}{dz}\right)$$
$$= -d\tau\,(\alpha X + \beta Y + \gamma Z).$$

Digitized by Google

Daraus folgt, dass, wenn die permanenten Magnete von einer Anfangslage aus durch eine Reihe von Lagen hindurch in die Anfangslage zurückgeführt werden, an dem Volumenelement $d\tau$ die Arbeit:

$$dA = -\int (\alpha\, dX + \beta\, dY + \gamma\, dZ)\, d\tau$$

und an dem ganzen Stabe die Arbeit:

$$A = -\int (m_x\, dX + m_y\, dY + m_z\, dZ) \tag{2}$$

geleistet worden ist.

Aus Gleichung (2) folgt, dass die Gleichung (1) für einen Stab von endlicher Dicke gilt, wenn man unter m die Componente des magnetischen Moments nach der Richtung der magnetisirenden Kraft, d. i. in jenem Falle nach der Richtung der Stabaxe versteht.

§ 2.

Nehmen wir nun an, dass die permanenten Magnete, von denen das Feld herrührt, einen Kreisprocess von Lagenänderungen durchmachen; um bestimmte Vorstellungen zu haben, wollen wir den vorhin speciell behandelten Fall der Fig. 6 Taf. I ins Auge fassen.

Am Ende des Kreisprocesses ist der inducirte Magnetismus des Drahtes derselbe wie im Anfang, ebenso die Lage der permanenten Magnete. Da nun bei dem Process die als permanent vorausgesetzten Magnete keine Aenderung ihres magnetischen Zustandes erlitten haben, so kann das Aequivalent für die aufgewendete Arbeit A nur in dem Draht gesucht werden, und da nach unseren bisherigen Erfahrungen andere Wirkungen ausgeschlossen sind, so muss das Arbeitsäquivalent im Drahte in Form von Wärme auftreten.

Stellt man sich andererseits vor, dass die permanenten Magnete passend aufgehängt und in Schwingung versetzt seien, sodass der Winkel α beim Schwingen wächst und abnimmt — denken wir dabei Einfachheit halber an nur einen schwingenden Magnet — so wird infolge der Wirkung des Drahtes auf den schwingenden Magnet von diesem Arbeit aufgewendet werden, nach Maassgabe deren die Energie der

Schwingungen abnehmen muss; es wird eine dämpfende Wirkung von dem Drahte auf den schwingenden Magnet ausgeübt werden.

Man wird dieses Resultat dahin verallgemeinern können, dass jedesmal, wenn permanente Magnete in der Wirkungssphäre von Eisenmassen Schwingungen ausführen, infolge der Coërcitivkraft ein Verlust der Energie dieser Schwingungen eintreten muss auf Kosten von Wärme, welche in den Eisenmassen entwickelt wird.

§ 3.

Nachdem im Vorhergehenden die Bedeutung der besprochenen Wirkung der Coërcitivkraft dargelegt ist, wird es gut sein, ehe wir den Zusammenhang dieser Wirkung mit anderen Thatsachen näher betrachten, einige Messungen über diese Wirkung mitzutheilen, da solche Messungen, so viel ich weiss, bisher nicht vorhanden sind.

Die Methode der Versuche bestand darin, dass der zu untersuchende Draht in eine Magnetisirungsspirale gebracht wurde, deren Axe senkrecht zum magnetischen Meridian stand; indem man nun die magnetisirende Kraft von 0 bis K_1 wachsen und von K_1 bis 0 wieder abnehmen liess, wurde für eine Reihe von Werthen K zwischen 0 und K_1, K', K'' .... das magnetische Moment des Drahtes jedesmal für auf- und absteigende Kräfte bestimmt. Die Aenderung des K von 0 bis zu dem ersten Werthe K'' und von K'' bis 0 bewerkstelligte ich durch einfaches Schliessen und Oeffnen des Stromes; ich erhielt nämlich in vorläufigen Versuchen dieselben Resultate, mochte ich den Strom direct mittelst des Commutators schliessen und öffnen oder den Strom allmählich von einem sehr kleinen Werthe bis zu K'' anwachsen, bez. von K'' aus allmählich abnehmen lassen. Allmähliches Anwachsen und Abnehmen des Stromes bewerkstelligte ich dabei, indem ich in die Leitung eine in einem verticalen Glasrohre befindliche Säule angesäuerten Wassers einschaltete, die unten in eine am Boden der Röhre befindliche Quecksilbermasse endigte, oben mit einem Kupferdraht in Verbindung stand; durch Hineinschieben des Kupferdrahtes in das Wasser bis

zum Eintauchen in das Quecksilber wurde allmählich die flüssige Säule ausgeschaltet und die magnetisirende Kraft von einem sehr kleinen Werthe bis auf K' erhöht.

Die grösseren Werthe K'', K''',.... brachte ich durch stetige Verkleinerung des Leitungswiderstandes hervor. Zu dem Ende waren in den Stromkreis zwei sehr dünne Platindrähte eingeschaltet, deren Länge zusammen 943 mm, und deren Widerstand 80,2 S.-E. betrug. Diese Platindrähte gingen wie beim Dubois'schen Rheostaten durch je ein mit Quecksilber gefülltes Röhrchen hindurch, durch dessen Verschieben in leicht ersichtlicher Weise die eingeschaltete Länge des Drahtes geändert werden konnte. Diese Vorrichtung erlaubte, die angewandte Stromstärke bis auf das Vierfache ihres Anfangswerthes stetig zu steigern. Die magnetischen Momente wurden durch die Ablenkung einer kleinen, mit Töpler'scher Luftdämpfung versehenen, an einem äusserst dünnen Coconfaden von zu vernachlässigender Torsionskraft aufgehängten Magnetnadel (Stück Stahldraht) bestimmt; die Drähte befanden sich gegen diese Nadel in der ersten Hauptlage. Die Ablenkung, welche die Magnetisirungsspirale für sich hervorbrachte, wurde durch eine andere Spirale zum grossen Theil compensirt, der übrig bleibende Rest experimentell bestimmt, wenn nöthig für verschiedene Gleichgewichtslagen der Nadel, welche Lagen durch Annähern eines starken Stabmagnets in der ersten Hauptlage hervorgebracht wurden.

Die Drähte hatten Längen von 180 bis 430 mm; der Abstand r der Drahtenden vom Nadelmittelpunkt betrug für die kürzeren Drähte 319 bis 513 mm; für die längeren (428 mm) 190 bis 260 mm. Die Berechnung der magnetischen Momente geschah nach der Formel:

$$m = \frac{L \cdot r^2}{1 - \frac{3}{2}\left(\frac{l}{r}\right)^2 - \left(\frac{r}{r+L}\right)^2} \cdot H \cdot \operatorname{tg} \varphi ,$$

wo φ der Winkel ist, um den die Nadel aus dem Meridian abgelenkt wird,

L die Länge der Drähte,

$2l$ die Länge der Nadel,

r der Abstand des Drahtendes vom Mittelpunkte der Nadel.

Es ist in dieser Formel der Pol an dem Ende der Drähte angenommen worden, was nicht genau richtig ist; die berechneten Momente sind daher für jeden Draht mit einem Factor zu multipliciren, welcher die Einheit um etwas übertreffen wird, zu dessen scharfer Bestimmung indess der Apparat nicht eingerichtet war.

Die angewandte Magnetisirungsspirale hatte bei einem äusseren Durchmesser von 24,2 mm eine Länge von 530 mm und bestand aus drei Lagen dünnen, umsponnenen Kupferdrahtes von je 726 Windungen; ihr Leitungswiderstand betrug 8,81 S.-E. Die Eisendrähte wurden so in dieselbe hineingebracht, dass die Enden derselben von der Spirale um 57 mm oder mehr überragt wurden, die magnetisirende Kraft K folglich bis auf 1 Proc. ihres Werthes über den Draht hin constant den Betrag $K = 4\pi ni/h$ hatte[1]), wo n die Windungszahl, h die Diagonale der Spirale, i die Intensität des magnetisirenden Stromes in absolutem electromagnetischen Maass bedeutet; i wurde durch ein Galvanometer bestimmt, das mit einer Tangentenbussole von bekannten Dimensionen verglichen worden war.

§ 4.

Folgende Tabelle enthält einige Angaben über die Beschaffenheit der benutzten sechs Drähte:

Nr.	Länge	Durchmesser	Masse	Spec. Gewicht
	mm	mm	g	
1	180	7,39	60,202	7,805
2	180	3,89	16,427	7,681
3a	428,6	1,616	6,832	7,771
3b	429	1,571	6,454	7,762
3c	429	1,540	6,211	7,778
4	429	0,674	1,187	7,755

Die Drähte 1 und 2 fanden sich im hiesigen Cabinet vor.

Die Drähte 3 und 4 erhielt ich von Jens Müller Söhne in Hamburg unter der Bezeichnung:

Nr. 3: engl. blanker Holzkohlendraht Nr. 17,

„ 4: „ geglühter „ „ 29.

1) W. Weber, Electrodynam. Maassbestimmungen, insbes. über Diamagnetismus, p. 547.

Ich fand die letztere Drahtsorte Nr. 4 nach vorherigem Glühen ausgezeichnet durch verhältnissmässig geringen permanenten Magnetismus.

Die Resultate der Versuche sind in den folgenden Tabellen niedergelegt.

Die erste Zeile enthält jedesmal die Werthe von K/H, d. i. des Verhältnisses der magnetisirenden Kraft zur Horizontalcomponente der erdmagnetischen Kraft in Freiburg.

Die zweite und dritte Zeile enthalten das $1/H.10^3$fache des auf das Gramm Eisen bezogenen magnetischen Moments für den darüber stehenden Werth der magnetisirenden Kraft, je nachdem dieselbe im Aufsteigen (asc.) oder Absteigen (desc.) begriffen war.

Die vierte Zeile gibt die Differenz y der beiden vorhergehenden Zeilen.

Die magnetischen Momente sind in absolutem magnetischen Maass in Bezug auf Milligramm, Millimeter und Secunde angegeben.

Unter jede Versuchsreihe ist noch gesetzt die dem Kreisprocess derselben entsprechende Arbeit für das Gramm Eisen:

$$A = \int y\, dK.H.10^3,$$

sowie der dieser Arbeit entsprechende Wärmewerth:

$$w = \frac{A}{g.10^6.425}\ \text{cg}$$
$$g = 9808.$$

w gibt also die Temperaturerhöhung in Centigraden an, welche durch die in einem Cyclus entwickelte Wärme in der Substanz erzeugt werden würde, wenn diese Wasser wäre.

In Bezug auf die Ausführung der Versuche bemerke ich noch, dass, während die Drähte den magnetisirenden Kräften ausgesetzt waren, dieselben nicht erschüttert wurden. Erschüttert man sie, während die Zwischenwerthe der magnetisirenden Kräfte wirken, lässt aber bei dem Minimal- und Maximalwerth der magnetisirenden Kraft keine Erschütterungen wirken, so erhält man kleinere Werthe von y. So erhielt ich für einen Stab von 4,28 mm Durchmesser und 744 mm Länge, indem die Grenz-

werthe der magnetisirenden Kraft 0 und 24 H waren und die Erschütterungen durch Hammerschläge hervorgebracht wurden, in willkürlichen Einheiten:

	y	
Ohne Erschütterung . .	43,7;	43,7.
Mit „ . .	13,4;	20,0.

Endlich erwähne ich, dass jeder der in den folgenden Tabellen verzeichneten Werthe von m das Mittel aus drei Werthen ist, welche erhalten wurden bei dreimaligem Durchlaufen des jedesmaligen Cyclus nach Eintritt des stationären Zustandes.

Draht Nr. 1.

$L = 180\,\text{mm}$, $d = 7{,}39\,\text{mm}$, $\mu = 60{,}202\,\text{g}$.[1])

I.

$\frac{K}{H}$	0	10,5	21,8	31,7	46,4
$\frac{m}{H.10^3}$ asc.	10,9	23,8	40,3	56,4	79,0
$\frac{m}{H.10^3}$ desc.	10,9	27,7	45,5	61,2	79,0
y	0	3,9	5,2	4,8	0

$A = 151 . 10^3 . H^2$, $w = \frac{0{,}146}{10^6}$.

II.

$\frac{K}{H}$	+46,4	+31,7	+21,8	+10,5	0	−10,5	−21,8	−31,7	−46,4
$\frac{m}{H.10^3}$ asc.	+76,2	+52,1	+34,7	+16,1	−1	−18,4	−36,4	−52,2	−71,2
$\frac{m}{H.10^3}$ desc.	+76,2	+57,3	+43,0	+24,9	+7,4	− 9,9	−28,9	−46,1	−71,2
y	0	5,2	8,3	8,8	8,4	8,5	7,5	6,1	0

$A = 572 . H^2 . 10^3$, $w = \frac{0{,}553}{10^6}$.

III.

	a.					b.				
$\frac{K}{H}$	0	38,9	74,5	106,0	161,0	0	20,2	40,8	58,9	84.5
$\frac{m}{H.10^3}$ asc.	6,8	67,8	124,0	174,0	254	7,1	36,3	68,1	98,8	142
$\frac{m}{H.10^3}$ desc.	6,8	76,5	137	186	254	7,1	42,5	77,6	107	142
y	0	8,7	13	12	0	0	6,2	9,5	8,2	0

a. $A = 1256 . H^2 . 10^3$, $w = \frac{1{,}22}{10^6}$.

b. $A = 487 . H^2 . 10^3$, $w = \frac{0{,}472}{10^6}$.

1) L Länge, d Durchmesser, μ Masse.

Draht Nr. 2.

$L = 180$ mm, $d = 3{,}89$ mm, $\mu = 16{,}427$ g.

$\frac{K}{H}$	0	10,0	21,2	31,9	45,8	0	19,7	40,5	59,7	85,8
$\frac{m}{H.10^3}$ asc.	32	51	72	99	135	50	95	155	215	298
$\frac{m}{H.10^3}$ desc.	32	67	95	118	135	50	140	212	259	298
y	0	16	23	19	0	0	45	57	44	0

$A = 648 \cdot H^2 \cdot 10^3$ $\quad w = \frac{0{,}628}{10^3}$.

$A = 3017 \cdot H^2 \cdot 10^3$ $\quad w = \frac{2{,}92}{10^3}$.

Draht Nr. 3a.

$L = 428{,}6$ mm, $d = 1{,}616$ mm, $\mu = 6{,}832$ g.

$\frac{K}{H}$	0	20,6	42,6	62,3	92,4	0	10,3	22,1	33,2	48,0
$\frac{m}{H.10^3}$ asc.	551	561	588	617	649	473	478	489	504	530
$\frac{m}{H.10^3}$ desc.	551	601	624	635	649	473	495	509	519	530
y	0	40	36	18	0	0	17	20	15	0

$A = 2050 \cdot 10^3 \cdot H^2$ $\quad w = \frac{1{,}99}{10^6}$.

$A = 401 \cdot 10^3 \cdot H^2$ $\quad w = \frac{0{,}388}{10^6}$.

$\frac{K}{H}$	0	5,31	11,30	16,90	24,2
$\frac{m}{H.10^3}$ asc.	177	182	190	200	216
$\frac{m}{H.10^3}$ desc.	177	187	199	208	216
y	0	5	9	8	0

$A = 111 \cdot 10^3 \cdot H^2$ $\quad w = \frac{0{,}107}{10^6}$.

Draht Nr. 3b.

$L = 429$ mm, $d = 1{,}571$ mm, $\mu = 6{,}454$ g.

I.

	a.					b.				
$\frac{K}{H}$	0	11,1	22,0	32,6	47,9	0	20,3	42,2	61,7	91,2
$\frac{m}{H.10^3}$ asc.	265	276	289	309	339	403	417	450	484	540
$\frac{m}{H.10^3}$ desc.	265	290	314	324	339	403	463	498	518	540
y	0	14	25	15	0	0	46	48	34	0

$A = 611 \cdot 10^3 \cdot H^2$ $\quad w = \frac{0{,}592}{10^6}$.

$A = 2768 \cdot 10^3 \cdot H^2$ $\quad w = \frac{2{,}68}{10^6}$.

Digitized by Google

II.

	a.					b.				
$\frac{K}{H}$	0	38,3	74,1	105,0	160,0	0	19,9	41,2	60,4	89,3
$\frac{m}{H.10^3}$ asc.	445	488	547	594	646	447	465	495	526	572
$\frac{m}{H.10^3}$ desc.	445	567	608	627	646	447	504	538	553	572
y	0	79	61	33	0	0	39	43	27	0
	$A = 6253.10^3.H^2$					$A = 2300.10^3.H^2$				
	$w = \frac{6{,}05}{10^6}$.					$w = \frac{2{,}23}{10^6}$.				

	c.				
$\frac{K}{H}$	0	10,6	21,0	31,1	45,8
$\frac{m}{H.10^3}$ asc.	446	454	464	476	495
$\frac{m}{H.10^3}$ desc.	446	462	476	486	495
	0	8	12	10	0
	$A = 320.10^3.H^2$			$w = \frac{0{,}31}{10^6}$.	

Draht Nr. 3c.

$L = 429$ mm, $d = 1{,}540$ mm, $\mu = 6{,}211$ g.

$\frac{K}{H}$	0	20,0	41,6	61,3	90,5
$\frac{m}{H.10^3}$ asc.	352	376	426	475	531
$\frac{m}{H.10^3}$ desc.	352	437	482	506	531
y	0	61	56	31	0
	$A = 3153.10^3.H^2$			$w = \frac{3{,}06}{10^6}$.	

$\frac{K}{H}$	− 90	− 60,3	− 41,6	− 20,2	0	+ 20,2	+ 41,6	+ 60,3	+ 90
$\frac{m}{H.10^3}$ asc.	−526	−506	−579	−435	−341	− 57	+290,7	+437	+516
$\frac{m}{H.10^3}$ desc.	−526	−409	−276	+ 81	+362	+426	+488	+505	+516
y	0	97	203	516	703	483	197,3	68	0

$A = 46700.10^3.H^2$, $w = \frac{45{,}2}{10^6}$.

Digitized by Google

Draht Nr. 4.

$L = 428$ mm, $d = 0{,}674$ mm, $\mu = 1{,}16$ g.

$\frac{K}{H}$	0	33,3	61,1	92,7	128,5	155,3
$\frac{m}{H.10^3}$ asc.	281	394	538	647	702	718
$\frac{m}{H.10^3}$ desc.	281	535	647	687	715	718
y	0	141	109	40	13	0

$A = 10537$ $\quad w = \frac{10{,}2}{10^6}$.

§ 5. Bemerkungen zu den vorstehenden Tabellen.

1. y als Function von $K/H = x$ betrachtet. y ist eine Function von $K/H = x$, welche für den Maximalwerth $x = x_1$ und für den Minimalwerth $x = x_2$ verschwindet, also im einfachsten Fall von der Form wäre:

$$y = \alpha (x_1 - x)(x - x_2), \qquad \text{d. i.:}$$

(3a) für $x_2 = 0$: $\quad y = \alpha . x (x_1 - x)$,

(3b) „ $x_2 = -x_1$: $\quad y = \alpha . (x_1^2 - x^2)$.

Aber keine der Beobachtungsreihen lässt sich mit genügender Genauigkeit durch diese Annahme darstellen, wie man sich überzeugt, wenn man die Werthe $\alpha = y/x(x_1 - x)$ und $y/(x_1^2 - x^2)$ bildet, welche nach jener Annahme constant sein sollten. Anstatt dessen findet man α für den dicksten Draht Nr. 1 ein wenig zunehmend mit wachsendem x, und dasselbe Verhalten zeigen einige der benutzten Drähte für schwache magnetisirende Kräfte. Bei grösseren Kräften findet man indess eine Abnahme von α mit zunehmendem x, und zwar eine um so stärkere, je grösser der Maximalwerth x_1 der magnetisirenden Kraft; ausserordentlich stark ist diese Abnahme für den dünnsten der benutzten Drähte Nr. 4.

Um den Verlauf der m und y als Functionen von x deutlicher zu zeigen, sind in den Fig. 7—9 Taf. I m und y als Functionen von x graphisch dargestellt, und zwar in den mit a bezeichneten Curven m, in den mit b bezeichneten y. Es bezieht sich:

Fig. 7 Taf. I auf den Draht Nr. 1: $x_1 = 46{,}4$ $x_2 = -x_1$

„ 8 „ „ „ „ „ 1: $x_1 = 46{,}4$ $x_2 = o$.

In diesen Fällen weicht der Verlauf der y am wenigsten von den Formen (3) ab.

Fig. 9 Taf. I bezieht sich auf den dünnsten Stab No. 4 und die magnetisirende Kraft $x_1 = 155{,}3$ und zeigt die grösste Abweichung von der Form (3).

2. Die Curven der y für verschiedene Werthe x_1. Will man die Curven der y für verschiedene Werthe von x_1 vergleichen, so ist zuerst zu bemerken, dass man für einen und denselben Werth x_1 verschiedene Resultate erhält, je nachdem der Draht vorher grösseren magnetisirenden Kräften x_1 ausgesetzt war oder nicht. Dies geht aus der Vergleichung der mit dem Draht Nr. 3b angestellten Versuche Reihe I und Reihe II hervor. Bei I_a ist die Kraft $x_1 = 47{,}9$ entsprechend dem permanenten Moment 265, bei I_b die Kraft $x_1 = 91{,}2$ entsprechend dem permanenten Moment 403 die grösste, welche überhaupt gewirkt hat. Bei II hingegen wurden, nachdem der Draht zuerst der magnetisirenden Kraft 160 ausgesetzt worden war, die Reihen a, b, c alle bei demselben permanenten Moment 445—447, also für denselben Zustand des Stabes erhalten.

Der letztere Fall ist offenbar der wichtigere, auf ihn beziehen sich die Reihen Nr. 1, III, Nr. 3b, II; dieselben lehren die Curve AbA (Fig. 10 Taf. I) kennen, auf welcher der Draht, nachdem er den Process ABA durchgemacht hat, von einem Punkte b aus in den constanten $x = 0$ entsprechenden Zustand zurückkehrt.

3. Die Arbeit A. Die jedem Kreisprocess entsprechende Arbeit wurde näherungsweise bestimmt, indem man auf Millimeterpapier y als Function von K/H auftrug und die von der so näherungsweise gezeichneten Curve der y und der Abscissenlinie begrenzte Fläche in Quadratmillimetern abzählte. Wir wollen die in einem Cyclus aufgewendete Arbeit vergleichen mit dem in dem Cyclus temporär erregten magnetischen Moment. Sei also m_1 das temporäre Moment, welches durch Anwendung der magnetisirenden Kraft K_1 dem permanenten Moment m_0 hinzugefügt wird, sodass während des Cyclus das ganze Moment zwischen m_0 und $m_0 + m_1$ variirt.

Digitized by Google

Die folgende Tabelle enthält für denselben Zustand der betreffenden Drähte die Werthe A/m_1^2 für verschiedene Werthe von m_1.

Draht Nr. 1.			Draht Nr. 3b.		
$\frac{m_1}{H.10^3}$	$\frac{A}{H^2.10^3}$	$\frac{A}{m_1^2}\cdot 10^3$	$m_1\cdot\frac{1}{H.10^3}$	$A\cdot\frac{1}{H^2.10^3}$	$\frac{A}{m_1^2}\cdot 10^3$
60,3	135	0,0371	49	320	0,133
134,9	487	0,0268	125	2300	0,147
247,2	1256	0,0205	201	6253	0,155

Man sieht, dass für den dicksten der benutzten Drähte Nr. 1 und die angewandten magnetisirenden Kräfte A/m_1^2 mit wachsendem m_1 ab-, für die dünneren Drähte Nr. 3b mit wachsendem m_1 zunimmt; dass also die Arbeit A nicht dem Quadrat des erregten Moments proportional ist.

Wir wollen noch untersuchen, wie bei gleichem Werth von m_1 die Arbeit A von dem Zustand der Substanz des Drahtes abhängt. Darüber gibt die folgende Zusammenstellung Aufschluss, welche sich auf die Drähte 3a, 3b, 3c bezieht, die alle von derselben Drahtrolle herrührten und sämmtlich der magnetisirenden Kraft 90 unter denselben Umständen unterworfen wurden.

$\frac{m_0}{H.10^3}$	$\frac{m_1}{H.10^3}$	$\frac{A}{H^2.10^3}$	$\frac{A}{m_1^2}\cdot 10^3$
352	179	3153	0,098
403	137	2768	0,147
551	98	2050	0,214

Die Drähte wurden sämmtlich vor dem Versuch mehrere Stunden geglüht, und zwar die Drähte 3a und 3b in Spiralen aufgerollt in einem Porcellanrohr über Holzkohlenfeuer, der Draht 3c in einem schwer schmelzbaren Glasrohr unter Belastung mit 4 Pfd. gerade gestreckt in einem Verbrennungsofen. In die Tabelle ist noch das der magnetisirenden Kraft 90 entsprechende permanente Moment m_0 aufgenommen. Da A/m_1^2 für die benutzten Drähte und die angewandten Kräfte mit wachsendem m_1 zunimmt, so kann man aus der Tabelle entnehmen, dass für denselben Werth von m_1 A *c. p.* um so grösser ist, je grösser das permanente Moment m_0, also je grösser die Coërcitivkraft des benutzten Drahtes.

Schliesslich heben wir noch den grossen Unterschied in dem Werthe von A hervor, welcher bei Nr. 3c (p. 152) sich zeigte, je nachdem die magnetisirende Kraft zwischen 0 und 90 oder zwischen -90 und $+90$ in dem Cyclus variirte. A ergibt sich im zweiten Fall 14,8 mal so gross als im ersten; dementsprechend variirt auch das magnetische Moment in dem ersten Cyclus zwischen 352 und 531, also um 179, im zweiten zwischen -526 und 516, also um 1042 Einheiten.

§ 6. Ueber die Wärmeentwickelung in einer Eisenmasse durch Aenderung ihres magnetischen Zustandes.

Es ist eine Folge des Princips von der Erhaltung der Energie in Verbindung mit dem in § 1 entwickelten Satz, dass die durch Magnetisiren und Entmagnetisiren in einem Draht direct entwickelte Wärme das Aequivalent der Arbeit A ist, so weit die ganze Arbeit in Wärme umgesetzt wird. Dabei ist indessen die Frage, ob der Werth der Arbeit A von der Schnelligkeit abhängt, mit welcher in einem Cyclus der Werth der magnetisirenden Kraft variirt; wenn auch eine solche Abhängigkeit nicht wahrscheinlich sein mag für sehr dünne Drähte, welche in einer Inductionsspirale nach Helmholtz[1]) eine merkliche Dauer des Oeffnungsextrastromes nicht hervorbringen.

Ferner wird durch Magnetisiren und Entmagnetisiren indirect Wärme erzeugt durch die Inductionsströme, welche durch Aenderung der magnetischen Intensität in der Masse des Eisens sich bilden.

Es entsteht somit die experimentelle Aufgabe, an einem und demselben Draht für einen bestimmten Cyclus den Werth der Arbeit A durch statische Versuche zu bestimmen, sodann die durch denselben erregte Wärme zu messen und diese mit dem Wärmewerth von A zu vergleichen.

Es wird beabsichtigt, diese Untersuchung in dem hiesigen Laboratorium vorzunehmen.

Untersuchen wir inzwischen, was sich aus den bisherigen Beobachtungen über das Verhältniss der fraglichen Wärmeentwickelung zur Arbeit A entnehmen lässt.

1) Helmholtz, Pogg. Ann. **84.** p. 536. 1851.

Die folgende Tabelle enthält eine Uebersicht der Werthe des w — d. i. der Temperaturerhöhung in Milliontel Centigraden, welche der Arbeit A entsprechend das Eisen erfahren würde, wenn es die specifische Wärme des Wassers hätte — für den Draht 1, 3_b, 4.

1.			3_b.		
$\frac{K_1}{H}$	$\frac{m_1}{H \cdot 10^3}$	w	$\frac{K_1}{H}$	$\frac{m_1}{H \cdot 10^3}$	w
46,4	68,1	0,146	45,8	49	0,310
84,5	134,9	0,472	89,3	125	2,23
161	247.2	1,22	160,0	201	6,05
				4.	
			155,3	437	10,2

Erinnern wir noch, dass der grösste Werth von w — nämlich 45,2 — erhalten wurde mit dem Draht 3_c durch einen Cyclus, in welchem die magnetisirende Kraft zwischen $-90{,}0\ H$ und $+90{,}0\ H$ variirte.

Von den mir bekannten Versuchen über die Wärmeerzeugung durch Magnetisiren und Entmagnetisiren sind mit diesen Resultaten noch am meisten vergleichbar die Versuche von Herwig[1]), welcher mit Eisendrähten von 1,2 mm Durchmesser und 180 mm Länge experimentirte. Aus Herwig's Angaben, p. 179 u. 183 l. c. finde ich die Werthe von w für seine drei Drahtbündel zu 9,4; 11,3; 7,2 Milliontel Centigrade. Eine weitere Vergleichung lässt sich nicht durchführen, da Herwig weder die Werthe von K_1 noch die von m_1 bestimmt hat.

Die Versuche von Cazin[2]) beziehen sich zwar nicht auf Drähte, sondern auf Hohlcylinder oder Röhren von Eisen, bieten aber den Vortheil, dass ausser der Erwärmung auch das Moment m_1 für den Cyclus bestimmt wurde.

P. 548—552 l. c. findet sich eine Bestimmung der absoluten Wärmemenge, erregt durch das Magnetisiren und Entmagnetisiren eines Eisenrohrs von:

---

1) Herwig, Wied. Ann. **4.** p. 177—187. 1878.
2) Cazin, Ann. de chim. et de phys. (5) **6.** 493—554. 1875.

420 mm Länge 50 mm Durchmesser 1,8 mm Dicke	}	nach p. 506 unten.
833 g Masse		„ „ 551

Das Magnetisiren und Entmagnetisiren geschah durch Schliessen und Oeffnen des magnetisirenden Stromes.

Die Temperaturerhöhung des Eisens durch einen Cyclus findet Cazin zu 0,000168 oder 0,000189°, je nachdem der Oeffnungsfunke am Interruptor in Luft oder in Aether sich bildete (p. 552); setzt man nach Cazin die specifische Wärme des Eisens = 0,1138, so ergeben sich die Werthe von w in beiden Fällen zu 19,1 und 21,5.

Das Quadrat des erzeugten magnetischen Moments betrug bei diesen Versuchen das 1855/3,2fache der von Cazin benutzten Einheit.

Die Einheit der magnetischen Masse ist bei Cazin nach p. 515 diejenige, welche auf eine ihr gleiche, im Abstande von 1 dc eine Kraft gleich dem Gewicht von 1 dcg in Paris ausübt; Einheit der Länge ist das Decimeter.

Daraus folgt, dass das magnetische Moment 1 bei Cazin $10^5 \sqrt{g}$ unserer absoluten Einheiten enthält.

Daher hat bei den in Rede stehenden Versuchen unsere Grösse m_1 den Werth:

$$m_1 = \frac{\sqrt{\frac{1855}{3,2}} \cdot 10^5 \cdot \sqrt{g}}{833} = 287 \cdot 10^3.$$

Dem gegenüber ergibt sich nach meinen Versuchen für den Eisendraht 3b von 1,571 mm Durchmesser und:

$$m_1 = 125 \cdot 10^3 \quad H = 251{,}3 \cdot 10^3; \quad w = 2{,}23;$$
$$\text{für } m_1 = 201 \cdot 10^3 \quad H = 404{,}0 \cdot 10^3; \quad w = 6{,}05.$$

Man kann danach sagen, dass bei gleichen Grenzen, zwischen denen die Intensität der Magnetisirung variirte, in den Cazin'schen und meinen Versuchen Werthe des w von derselben Ordnung erhalten wurden, wenn auch in den Cazin'schen Versuchen erheblich grössere Werthe als in den meinigen.

Uebrigens bin ich der Ansicht, dass ein grosser Theil

der von Cazin beobachteten Wärme von der Wirkung der Oeffnungsinductionsströme herrührt, da die Wärmeentwickelung durch Anwendung eines Condensators am Interruptor auf mehr als das Vierfache vergrössert[1]), dagegen auf die Hälfte verkleinert ward[2]) durch Anwendung einer Spirale, welche während des Oeffnens der Magnetisirungsspirale geschlossen wurde und so die Dauer des Oeffnungsstromes erhöhte. Da indessen über den Einfluss der Schnelligkeit, mit welcher in einem Cyclus die magnetisirende Kraft wechselt, auf die Arbeit A noch keine entscheidenden Versuche vorliegen, so wage ich nicht, eine bestimmte Behauptung aufzustellen.

Noch viel bedeutender als bei Cazin muss die indirecte Erwärmung durch Inductionsströme in den Versuchen von Trowbridge[3]) gewesen sein, welcher mit Vollcylindern von 15,15 cm Länge und 1,25 cm Durchmesser experimentirte; ebenso in den Versuchen von Joule[4]), welcher Eisenstäbe von 8 Zoll Länge und $^3/_4$ Zoll Durchmesser anwandte; im übrigen sind diese Untersuchungen zu unserem Zweck nicht verwerthbar, da die hierzu nöthigen Angaben fehlen.

§ 7. Ueber die Ursache der dämpfenden Wirkung, welche eine Eisenplatte auf einen über ihr schwingenden Magnet ausübt.

Eine Metallscheibe übt auf eine über ihr schwingende Magnetnadel eine dämpfende Wirkung aus, im allgemeinen eine um so stärkere, je grösser das specifische Leitungsvermögen der Scheibe ist; eine Eisenscheibe aber bringt

1) Cazin, p. 543 l. c.

2) Cazin, p. 534 l. c.

3) Trowbridge, Proc. of the Amer. Acad. of arts and scienc. New ser. **6.** p. 114—121. Boston 1879.

4) Joule, Phil. Mag. **23.** p. 353—355. Dec. 1843. Uebrigens ist zu bemerken, dass es Joule gar nicht daran lag, die directe und indirecte magnetische Erwärmung zu trennen; es kam ihm im allgemeinen nur darauf an, möglichst grosse Wärmewirkungen durch den Wechsel des Magnetismus zu erhalten. Zu dem Ende war in den Versuchen, von welchen Wied. Galv. **2.** p. 627 die Rede ist, der oben beschriebene Eisencylinder von einer $^1/_8$″ dicken Schicht galvanoplastischen Kupfers umgeben (Phil. Mag. l. c. p. 439.)

unter geeigneten Umständen eine viel grössere Dämpfung hervor, als man nach dem geringen Leitungsvermögen des Eisens erwarten sollte.[1])

Ebenso folgt eine Magnetnadel einer unter ihr rotirenden Metallscheibe im allgemeinen um so lebhafter, je grösser das Leitungsvermögen der Scheibe, einer Eisenplatte indessen viel schneller, als man nach dem geringen Leitungsvermögen des Eisens erwarten sollte.

Von der Richtigkeit dieser Thatsachen kann man sich durch rohe Versuche überzeugen.

Bei Metallen, wie Kupfer, Zink u. s. w. finden bekanntlich diese Wirkungen in den Inductionsströmen, welche durch die relative Bewegung der Magnetnadel gegen die Scheibe in dieser erregt werden, ihre ausreichende Erklärung.

Beim Eisen beruht indessen unter geeigneten Umständen, unter welchen die besprochene grosse Dämpfung auftritt, die Wirkung nur zum kleinsten Theil auf jenen Inductionsströmen, obgleich dieselben durch die magnetische Induction in Eisen verstärkt werden, der grössere Theil der Wirkung muss einer anderen Ursache zugeschrieben werden. In Wiedemann's Galvanismus[2]) heisst es: „Zu der Wirkung der inducirten Ströme tritt hier eine Magnetisirung der Scheibe, welche unter den Polen der Nadel ungleichnamige Pole erhält. Diese Polarität dauert noch eine gewisse Zeit an, sodass die durch die Scheibe gebildeten Pole mit derselben bei ihrer Bewegung fortgeführt werden und so die Magnetnadel mit sich nehmen. Die Wirkung dieser Magnetisirung ist sehr viel stärker als die der inducirten Ströme."

Diese Ansicht scheint zuerst von Poisson ausgesprochen zu sein in Veranlassung der Versuche von Christie[3]) und Barlow[4]) über die Verschiebung der durch den Erdmagnetismus bewirkten Polarität von Eisenscheiben und Eisenkugeln durch Rotation dieser Körper, und zwar hat Poisson

1) Seebeck, Pogg. Ann. **7.** p. 203. 1826 u. **12.** p. 352. 1827.
2) Wied. Galv. **3.** p. 210.
3) Christie, Phil. Trans. **1.** p. 347—417. 1825.
4) ibid. p. 347—417.

diese Ansicht bestimmter dahin formulirt[1]), dass die Componente der Magnetisirung nach einer Richtung gleich sei der Componente der magnetisirenden Kraft nach derselben Richtung multiplicirt mit einer Function der Zeit $F(t)$, welche für $t = o$ Null ist und einen constanten Werth nach einem gewissen Zeitintervall annimmt.

Unzweifelhaft lassen sich die besprochenen Wirkungen der Eisenscheiben, sowie die Versuche von Christie und Barlow bis zu einem gewissen Grade aus dieser Ansicht herleiten.

Es lassen sich aber all diese Erscheinungen aus der § 1—4 behandelten Wirkung der Coërcitivkraft erklären, und zwar wollen wir beispielsweise das Dämpfungsphänomen von diesem Gesichtspunkt aus betrachten.

Stelle (Fig. 11 Taf. I) der Durchmesser sn die Projection der linear gedachten schwingenden Nadel auf die Scheibe vor. Diese Projection theilt die Scheibe in zwei Theile 1 und 2, und in je zwei gleichgelegenen Punkten P_1 und P_2 dieser Theile ist die von der Nadel herrührende Kraft gleich gross; wenn nun die Intensität der Magnetisirung nur von der magnetisirenden Kraft abhinge, so wäre die Scheibe — abgesehen von permanentem Magnetismus, welchen wir bezüglich der Dämpfung ausser Acht lassen können — zu beiden Seiten von sn gleich magnetisirt, und die Wirkung des inducirten Magnetismus auf die Nadel würde Null sein. Nun ist aber, wenn die Nadel in der Richtung des Pfeils sich bewegt, in einem Punkte P_2 die magnetisirende Kraft im Zunehmen, in P_1 im Abnehmen begriffen; daher wird P_1 stärker magnetisirt sein als P_2, und die Wirkungen von P_1 und P_2 werden sich zu einem Drehungsmoment zusammensetzen, welches der Bewegung der Nadel entgegengerichtet ist. Bewegt sich die Nadel in der entgegengesetzten Richtung, so ist P_2 stärker magnetisirt als P_1, woraus wieder ein der Bewegung der Nadel entgegengesetztes Drehungsmoment entspringt; es wird daher von der Wirkung der beiden Punkte P_1 und P_2 in jedem Moment eine Arbeit

1) Poisson, Mém. de l'acad. p. 467. 1823.

herrühren, welche von der schwingenden Nadel aufgewendet wird auf Kosten der Energie ihrer Schwingung.

Diese Betrachtungen sind nur hinreichend, wenn die Punkte P_1 und P_2 ausserhalb des von der Projection sn bestrichenen Raumes und hinreichend fern von demselben liegen. Aber ohne auf eine genauere Analyse des Vorgangs einzugehen, können wir einen Versuch anstellen, welcher zwischen der Poisson'schen und der hier gegebenen Theorie der Dämpfung entscheidet. Man hänge die Nadel bifilar auf, sodass die Gleichgewichtslage infolge der bifilaren Aufhängung zusammenfällt mit der Gleichgewichtslage infolge des Erdmagnetismus, führe die Nadel durch Drehen der oberen Aufhängepunkte zwischen den äussersten Lagen OA und OB, welche sie bei dem Schwingungsversuch einnehmen wird, hin und her und messe für jede Zwischenlage, z. B. für On, das Drehungsmoment, welches nöthig ist, um sie in On festzuhalten.

Man muss dann nach unserer Theorie für dieselbe Lage On ein grösseres nach OB gerichtetes Drehungsmoment finden, wenn die Nadel im Hingang nach OB, als wenn sie im Rückgang begriffen ist.

Aus den Differenzen der Drehungsmomente für alle Lagen On kann man die Arbeit berechnen, welche man gegen die Wirkung der Platte aufwenden muss, um die Nadel von OA nach OB und von OB nach OA wieder zurückzuführen, und aus dieser Arbeit die zu beobachtende Dämpfung im voraus angeben. Wir haben so die Dämpfung aus rein statischen Versuchen, unabhängig von irgend welcher Function der Zeit bestimmt. Derartige demnächst zu veröffentlichende Versuche sind im hiesigen Laboratorium von Hrn. Dr. F. Himstedt angestellt worden und haben in der That ergeben, dass die grosse Dämpfung der Eisenplatten aus der von uns angegebenen Ursache entspringt. Es findet sich ferner, dass für die kleinen bei diesen Versuchen vorkommenden Geschwindigkeiten die Schnelligkeit, mit welcher in einem Cyclus die magnetisirende Kraft variirt, ohne merklichen Einfluss auf die Arbeit A ist. Sollte sich bei Dämpfungsversuchen mit kleinerer Schwin-

Digitized by Google

gungsdauer oder bei Versuchen über die Erwärmung durch Magnetisiren ein Einfluss jener Schnelligkeit bemerkbar machen, so würde zur Erklärung dieses Einflusses auf die Poisson'sche Theorie zurückzugehen sein.

§ 8. Schlussbemerkungen.

Ohne weiteres kann behauptet werden, dass in demselben Maasse, wie die Dämpfung der Nadel durch die ruhende Scheibe, auch das Mitnehmen der Nadel durch die rotirende Scheibe auf dem dargelegten Princip beruht, aus welchem sich auch Wirkungen wie die von Christie und Barlow beobachteten ergeben.

Allein wir gehen darauf nicht näher ein, da für eine vollständige Theorie dieser Erscheinungen das Elementargesetz bekannt sein müsste, von welchem die hier behandelte Wirkung der Coërcitivkraft abhängt, und welches zu finden mir noch nicht gelang.

Folgende Bemerkung über diese Wirkung möge indessen hier gestattet sein. Die gewöhnlich betrachtete Wirkung der Coërcitivkraft ist der permanente Magnetismus, welcher im Eisen nach Aufhören der magnetisirenden Kraft zurückbleibt, und man hat als Analogie dieser Kraft mit Rücksicht auf die genannte Wirkung derselben die Reibung fester Körper angeführt. Es lässt sich nun diese Analogie bis zu einem gewissen Grade auch auf die von uns betrachtete Wirkung der Coërcitivkraft ausdehnen.

Man stelle sich auf rauher, horizontaler Unterlage einen Klotz vor, welcher durch eine Feder in einer bestimmten Lage festgehalten wird, und lasse nun auf den Klotz, etwa mittelst einer Schnur, Gewichte wirken, welche ihn entgegen der Federkraft über die Unterlage fortzuziehen suchen. Lässt man dabei die Gewichte p einen Cyclus von Werthen etwa von 0 bis p_1 und von p_1 wieder auf 0 zurück durchlaufen, so wird:

1) am Ende des Cyclus der Klotz nicht in seine Anfangslage zurückgekehrt, sondern in der Richtung, in welcher die Gewichte p wirken, aus derselben verschoben sein;

2) aber wird die Lage des Klotzes bei demselben

Gewicht p eine verschiedene sein, je nachdem p im Wachsen oder Abnehmen begriffen ist.

Sei x der geradlinige Weg des Klotzes auf der Unterlage, gerechnet von der Anfangslage des letzteren aus, in welcher die Spannung der Feder Null ist, R die Reibung, $-F^2.x$ die Kraft der Feder, so ist (Fig. 12 Taf. I) die permanente Ablenkung des Klotzes $OA = R/F^2$, die gebrochene Linie $ABCD$ ($AB = CD = 2R$) stellt x als Function von p für einen Cyclus dar, und die von $ABCD$ umschlossene Fläche misst die Arbeit, welche in dem Cyclus gegen die Reibung geleistet wurde.

X. *Ueber die Veränderlichkeit der Capacität von Condensatoren mit starrem Isolator; von Hermann Herwig.*

In einer Reihe von Arbeiten habe ich die condensatorischen Eigenschaften von Platin-Wasser-Voltametern, auf welche kleine electromotorische Kräfte einwirken, näher untersucht und als einen hervorragenden Punkt auf diesem Gebiete den bezeichnen zu müssen geglaubt, dass die Capacität eines solchen Condensators während jedes einzelnen Ladungs- und Entladungsvorganges erheblich mit der Zeit wächst. Den Grund für dieses charakteristische Verhalten suchte ich in Bewegungshindernissen, welche die electrolytischen Molecüle bei ihrer electrischen Orientirung finden. Diese ganze Auffassung ist nicht ohne Widerspruch geblieben und, offenbar im Hinblick auf gewöhnliche Condensatoren mit starrem Isolator, eine constante Capacität auch für den Fall des Voltameters beansprucht.[1]) Ich hoffe nun zwar, durch meine bisherigen Mittheilungen schon diesem Widerspruche in Bezug auf das Voltameter begegnet zu sein,

1) Siehe meine letzte Abhandlung Wied. Ann. **11.** p. 685. 1880.

hielt es aber doch für zweckmässig, auch an Condensatoren mit starrem Isolator diesen Punkt genauer zu untersuchen.

Aus den verschiedenen mit starren Dielectriken durchgeführten Versuchen dürfte es längst klar geworden sein, dass eine eigentliche Constanz der Capacität auch für Condensatoren mit solchen Isolatoren nicht gelten kann, da für längere Ladungen die Dielectricitätsconstanten fast durchweg grösser gefunden wurden. Hr. Boltzmann hat sogar schon die sehr passende Bezeichnung „dielectrische Nachwirkung" aus diesem Anlass eingeführt[1]), eine Bezeichnung, die ohne weiteres auf die erwähnten Verhältnisse des Voltameters, so wie ich sie auffasse, übertragen werden kann. Indessen scheint es, dass man diese Veränderlichkeit der Dielectricitätsconstanten bisher im ganzen mehr als eine Art von Störung der Erscheinungen betrachtet hat, die möglichst vermieden werden müssen, wenn man die Vorgänge in starren Isolatoren rein beobachten wolle. Dem gegenüber möchte ich aus den unten mitzutheilenden Versuchen schliessen, dass die Veränderlichkeit der Capacität während des Ladungsvorganges bei einem Condensator mit starrem Isolator zu dessen wesentlichsten Eigenschaften gehören kann und ferner, dass diese Eigenschaft in der Hauptsache dieselbe ist, welche den Electrolyten unterhalb der Zersetzungspotentialdifferenz zukommt. Was mich beim Beginn der Untersuchung einen solchen Ausgang derselben als wahrscheinlich vermuthen liess, war ausser den Folgerungen, die ich aus dem ganzen bis jetzt vorliegenden Beobachtungsmaterial für die Dielectricitätsconstanten zog, der Umstand, dass gerade in der letzten Zeit die Erfahrungen sich gehäuft haben, welche auf einen innigen Zusammenhang zwischen elastischen und electrischen Erscheinungen bei Dielectriken hinweisen.[2]) Es schien mir aus all dem hervorzugehen, dass von den möglichen Annahmen in Betreff der Dielectriken diejenige die bedeutungsvollere geworden ist, welche die

1) Boltzmann, Wien. Ber. **68.** 2. Abth. p. 82. 1874.

2) Vgl. unter anderem die Literaturzusammenstellung in der gleichfalls hierher gehörigen Arbeit des Hrn. Quincke, Wied. Ann. **10.** p. 161. 1880.

electrischen Vorgänge in solchen Medien als bedingt durch Orientirungen der ganzen Molecüle und nicht durch rein electrische Bewegungen innerhalb der einzelnen Molecüle ansieht.

Paraffinpapiercondensator. — Der zunächst von mir untersuchte Condensator war ein sogenannter Papiercondensator, zusammengestellt aus zwei durch Messingschienen zusammengehaltenen Büchern von Stanniolblättern, die abwechselnd über grosse Bogen paraffinirten Papiers gelegt waren. Es war feines, kräftiges Papier gewählt, die Tränkung mit reinem Paraffin sehr reichlich vorgenommen und endlich besonders auf völlige Trockenheit der getränkten Bogen vor dem Zusammenlegen gesehen worden. Die überstehenden Theile der Paraffinbogen waren mehr als 4 cm breit. Zum Schlusse war das Ganze, von mehreren ebensolchen Paraffinbogen allerseits umgeben, zwischen zwei kräftigen Holzbrettern gepresst, welche durch Schrauben verbunden waren, und die zu den beiden Belegen führende Klemmschrauben, auf Hartgummiunterlage isolirt, trugen. Die Grösse der sich direct gegenüberliegenden Metallbelege betrug im ganzen 9,9566 qm, bei einer durchschnittlichen Dicke der Isolirschicht von 0,137 mm.

Zum Laden dieses Condensators wurden nur ganz schwache Kräfte verwandt, im höchsten Falle sechs Grove'sche Elemente, sodass der Verlust von Electricität in die Umgebungen der ganzen Apparatzusammenstellung leicht zu vermeiden war. Die Zuleitung von der Batterie zum Condensator war zum Zwecke der Verlangsamung der Strömungen stets von grossem Widerstande, von 960 bis 23040 Ohmads, und zwar mit Ausnahme der Galvanometerumwindungen durch bifilar angeordnete Drähte hergestellt. Hierdurch war eine Rücksichtnahme auf Selbstinduction, wie sich weiterhin genauer ergeben wird, unnöthig geworden.

Mit diesen Mitteln sollte nun der Verlauf der Ladungsströme und zwar schon während der ersten kleinen Zeitintervalle untersucht werden. Dazu diente der zeitmessende Apparat, welchen ich früher für analoge Untersuchungen an Voltametern [1])

1) Herwig, Wied. Ann. 6. p. 305. 1879.

benutzt hatte. Derselbe gestattet Stromschluss und Oeffnen durch ein fallendes Massensystem vorzunehmen und die zwischenliegende Zeit dadurch scharf zu bestimmen, dass man zwischen den beiden entsprechenden Punkten des in seinem Verlaufe bekannten Falles eine fein zu messende Wegstrecke des fallenden Systems einschaltet. Ausser diesem Apparate war nur noch ein empfindliches Spiegelgalvanometer in dem Zuleitungskreise angebracht.

Die Art des Operirens war die, dass vor jedem Stromschluss der Condensator lange Zeit in sich geschlossen wurde, um ihn ganz zu entladen, und dass dann für wachsende, aber stets kleine Zeitintervalle der Stromschluss vorgenommen und das zugehörige gesammte Stromquantum durch Beobachtung des ersten Ausschlages an dem in Dämpfung, Schwingungsdauer und Empfindlichkeit bekannten Spiegelgalvanometer bestimmt wurde.

Aus der gewöhnlichen Condensatortheorie würde für diese Electricitätsquantitäten der Ausdruck sich ergeben:

$$\int_0^t i\,dt = cE\left(1 - e^{-\frac{t}{cR}}\right),$$

wenn c die (zunächst constant gedachte) Capacität, E die electromotorische Kraft der Batterie und R den Zuleitungswiderstand bedeuten. Sind diese Quantitäten also durch die Beobachtungen gegeben, so lassen sich für die einzelnen Versuche daraus die Werthe von c berechnen und auf ihre Constanz prüfen.

Einen besonderen Grad von Sicherheit, der für solche delicate Messungen nicht überflüssig erschien, erhielt ich dadurch, dass ich für jede einzelne Versuchsanordnung, also für jedes angewandte Zeitintervall die eigentlichen Versuche zwischen solchen einschloss, die bei sonst ungeänderten Umständen mit Ausschaltung des Condensators vorgenommen wurden. Dadurch war namentlich eine Controle der Zeitintervalle selbst gegeben, die einmal aus den Resultaten dieser Hülfsversuche und zweitens direct aus den Angaben des Fallapparates abgeleitet werden konnten. Um das sichere Functioniren meines Apparates hervortreten zu lassen,

darf ich erwähnen, dass infolge dieser Berechnung, welche ich erst nach Vollendung der gesammten Beobachtungen ausführte, von den überhaupt an dem Papiercondensator angestellten 74 Beobachtungsreihen nur drei wegen nicht genügender Uebereinstimmung der doppelt berechneten Zeitintervalle eliminirt werden mussten. Zugleich war durch das Resultat derselben Berechnung nachgewiesen, dass Selbstinductionen, Dank der oben beschriebenen Anordnung, bei den Versuchen keine Störungen verursachten.

In den nachfolgenden Tabellen sind unter E die Kräfte in Volts angegeben; dieselben wurden vor und nach jeder Versuchsreihe bestimmt und dabei für ein möglichst normales Grove'sches Element der Werth von 1,92 Volt zu Grunde gelegt. Die folgende Columne enthält unter R die gesammten Zuleitungswiderstände in Ohmads ausgedrückt; dieselben wurden in Siemens-Einheiten gemessen und dabei die letztere zu 0,96 Ohmad angerechnet. Ich bemerke dabei, dass bis auf das Galvanometer und einige Führungen, also bis auf einen unbedeutenden Bruchtheil, alle eingeschalteten Widerstände durch Neusilberdraht gebildet waren, sowie dass während der Versuche stets dieselbe nur sehr wenig veränderliche Zimmertemperatur eingehalten wurde. Ferner sind die Zeiten t in Secunden, die Ladungsquantitäten $\int_0^t i\,dt$ in Mikrowebers und die nach obiger Formel berechneten Capacitäten c in Mikrofarads angegeben. Die Versuche wurden in der angegebenen Folge, und zwar die jeder einzelnen Tabelle in zusammenhängender Reihe ausgeführt. Jede Versuchsnummer enthält das Mittel aus mehreren unter den gleichen Umständen gemachten Versuchen.

Tabelle I.

Nr.	E in Volts	R in Ohmads	t in Sec.	$\int_0^t i\,dt$ in Mikrowebers	c in Mikrofarads
1	3,64	960	0,0210	9,720	2,67
2	—	4800	—	7,452	2,46
3	—	9600	—	5,268	2,45
4	—	19200	—	3,210	2,44

Tabelle II.

Nr.	E in Volts	R in Ohmads	t in Sec.	$\int_0^t i\,dt$ in Mikrowebers	c in Mikrofarads
5	3,83	960	0,0104	9,141	2,42
6	—	—	0,0210	9,957	2,60
7	—	—	0,0389	10,805	2,82
8	—	4800	0,0414	9,777	2,66
9	—	—	0,0210	7,806	2,47
10	—	—	0,0104	5,402	2,33
11	—	9600	0,0052	1,938	3,94
12	—	—	0,0106	3,339	2,24
13	—	—	0,0210	5,402	2,30
14	—	—	0,0414	8,125	2,64
15	—	19200	0,0414	5,614	2,60
16	—	—	0,0210	3,360	2,39
			Tabelle III.		
17	3,83	960	0,00485	7,965	2,35
18	—	19200	0,00485	0,970	gross
19	—	—	0,0095	1,695	2,17
20	—	960	0,0095	8,996	2,38
21	—	—	0,0186	9,737	2,54
22	—	19200	0,0186	3,074	2,49
23	—	—	0,0361	5,120	2,59
24	—	960	0,0361	10,710	2,79
			Tabelle IV.		
25	11,49	19200	0,0026	1,557	gross
26	—	—	0,0039	2,336	gross
27	—	—	0,0053	3,010	2,61
28	—	—	0,0078	4,248	2,13
29	—	—	0,0099	5,268	2,17
30	—	—	0,0147	7,455	2,24
31	—	—	0,0189	9,222	2,33
			Tabelle V.		
32	1,92	960	0,0047	3,795	2,22
33	9,58	4800	0,0047	7,600	2,25
34	—	—	0,00935	12,536	2,28
35	1,92	960	0,00935	4,406	2,33
36	—	—	0,01395	4,743	2,48
			Tabelle VI.		
37	1,88	960	0,0014	2,037	2,33
38	—	—	0,00235	2,758	2,17
39	—	—	0,00375	3,545	2,32
40	—	—	0,00495	3,959	2,38
41	—	—	0,0062	4,098	2,33
42	—	—	0,0099	4,492	2,42

Tabelle VII.

Nr.	E in Volts	R in Ohmads	t in Sec.	$\int_0^t i\,dt$ in Mikrowebers	c in Mikrofarads
43	1,84	960	0,0025	2,906	2,37
44	—	—	0,00375	3,479	2,32
45	—	—	0,00495	3,878	2,38
46	—	—	0,00745	4,157	2,35
47	—	—	0,0099	4,483	2,47
48	—	—	0,0148	4,665	2,54
49	—	—	0,0192	5,032	2,74

Tabelle VIII.

50	9,29	23040	0,0028	1,130	gross
51	—	—	0,0040	1,610	gross
52	—	—	0,00525	2,034	2,86
53	—	—	0,00775	2,917	2,41
54	—	—	0,0102	3,619	1,69
55	—	—	0,0160	5,391	1,88
56	—	—	0,0223	7,359	2,33
57	—	—	0,0326	9,852	2,33

Tabelle IX.

58	5,76	23040	0,00415	1,038	gross
59	—	—	0,0058	1,429	gross
60	—	—	0,0083	1,873	1,73
61	—	—	0,0107	2,346	1,73
62	—	—	0,0330	6,087	2,23
63	—	—	0,0419	7,335	2,39

Tabelle X.

64	3,74	23040	0,0099	1,413	1,64
65	—	19200	—	1,696	1,96
66	—	4800	—	4,950	2,14
67	—	960	—	8,727	2,36
68	—	23040	0,0414	4,823	2,55
69	—	19200	—	5,424	2,53
70	—	4800	—	9,540	2,65
71	—	960	—	10,671	2,85

Aus den vorstehenden Tabellen folgt, dass bei dem vorliegenden Condensator schon in den allerersten Stadien der Ladung, untersucht von etwa $^1/_{700}$ Sec. bis zu $^1/_{24}$ Sec., eine ganz systematisch variable Capacität anzunehmen ist. Dass bei noch längerer Ladungsdauer noch weit grössere Capacitätswerthe sich ergeben würden, dürfte schon aus allen früheren Untersuchungen der Dielectriken folgen, und habe

ich selbst an meinem Condensator direct beobachtet. Ladet, resp. entladet man denselben bei Anwendung von einigen Grove'schen Elementen und bei dauernd verbundenem Schliessungskreise (mit einem Widerstande von 960 Ohmads) durch ein Galvanometer von 11,25 Sec. Schwingungsdauer, so zeigt er eine Capacität von 4,3 Mikrofarads. Das würde also etwa seine Capacität, in dem gewöhnlich üblichen Sinne bestimmt, sein.

Dabei ist zu bemerken, dass es sich bei diesen verschiedenen Capacitätswerthen um wirklich in dem Condensator angesammelte Electricitätsmengen handelt, und dass bei den angewandten schwachen Ladungen nicht irgendwelche Strömungen durch irgend eine Art von Leitung des Isolators mit meinen Beobachtungsmitteln überhaupt erkennbar waren. In dieser Beziehung waren besonders einige Versuche sehr lehrreich, bei welchen ich durch mehrere, etwa $^1/_{100}$ Sec. dauernde Ladungen, die ohne Entladung aufeinander folgten, dem Condensator gewisse genau zu messende Gesammtelectricitätsmengen zuführte und dieselben alsdann in einer Reihe von ebenso kurzen Entladungen rückwärts zum zweiten mal bestimmte. Solcher Entladungen mussten dann begreiflicherweise mehr vorgenommen werden, als vorher Ladungen, da der Condensator durch die Ladungen nicht den vollen Werth der Potentialdifferenz der Batterie erhalten hatte. Aber die gesammte Quantität der Electricität liess sich sich ganz genau rückwärts wieder gewinnen. Das ist untersucht bis zu grösseren Ladungen, als sie in den eigentliche Versuchen überhaupt vorkommen. Danach erscheint die schon öfter, kürzlich wieder von Hrn. Colley[1]) ausgesprochenen Vermuthung, dass alle derartigen Abweichungen von dem einfachen Verhalten durch Leitungen des Isolators bedingt sein möchten, unhaltbar.

Die Verhältnisse sind also bei dem vorliegenden Condensator mit starrem Isolator frei von den unangenehmen Störungen, die bei condensatorischen Flüssigkeitszellen durch die electrolytische Convection veranlasst werden, und bieten

1) Colley, Wied. Ann. 7. p. 241. 1879.

darum eine besonders geeignete Grundlage für die Discussion der Veränderlichkeit der Capacität dar. Um das Beobachtungsmaterial der Tabellen für eine solche Discussion übersichtlicher zu machen, möge es zunächst gestattet sein, in der folgenden Tabelle die Capacitätswerthe geordnet nach Zeitintervallen und Widerständen zusammenzustellen; die Tabelle enthält sämmtliche 71 Capacitätswerthe einzeln aufgeführt.

Tabelle XI.

t	c für R = 960	4800	9600	19200	23040
0,0014	2,33				
0,00235 — 0,0028	2,17	—	—	gross	gross
	2,37				
0,00375 — 0,00415	2,32	—	—	gross	gross
	2,32	—	—	—	gross
0,0047 — 0,0053	2,22	2,25	3,94	gross	
	2,35				
	2,38	—	—	2,61	2,86
	2,38				
0,0058 — 0,0062	2,33	—	—	—	gross
0,00745 — 0,0078	2,35	—	—	2,13	2,41
0,0083	—	—	—	—	1,73
0,00935 — 0,0099	2,33	2,28	—	2,17	
	2,38	2,14	—	1,96	
	2,36	—	—	2,17	1,64
	2,42				
	2,47				
0,0102 — 0,0107	2,42	2,33	2,24	—	1,69
	—	—	—	—	1,73
0,01395 — 0,0160	2,48	—	—	2,24	1,88
	2,54				
0,0186 — 0,0192	2,54	—	—	2,49	
	2,74	—	—	2,33	
0,0210 — 0,0223	2,60	2,46	2,30	2,44	
	2,67	2,47	2,45	2,39	2,33
0,0326 — 0,0330	—	—	—	—	2,33
					2,23
0,0361 — 0,0389	2,79	—	—	2,59	
	2,82				
0,0414 — 0,0419	2,85	2,66	2,64	2,60	2,55
		2,65		2,53	2,39

Eine Durchsicht dieser Tabelle zeigt:

1) Unter gleichen Umständen ist eine für das Folgende hinreichende Uebereinstimmung der Resultate erzielt worden.

2) Die allerdings nur in geringem Maasse geänderte Kraft der Batterie ist von keinem bemerkbaren Einfluss auf

den Verlauf der Capacitätswerthe. Hierbei ist daran zu erinnern, dass auch meine früheren Untersuchungen[1]) von condensatorischen Flüssigkeitszellen für ganz kleine Ladungen und demnach ganz geringe Grade der Orientirung der Molecüle keinen deutlichen Einfluss der sogar erheblich variirten Batteriekraft erkennen liessen.[2])

3) Im Verlaufe jeder einzelnen Ladung ist die nach obiger Formel berechnete Capacität in einer Art veränderlich, deren volle Gesetzmässigkeit am besten an den Fällen mit grösstem Widerstande, d. h. mit überhaupt langsamstem Verlaufe, zu erkennen ist. Danach sind für die kleinsten Zeiten sehr grosse Capacitäten (im Sinne der obigen Rechnung) anzunehmen, d. h. die Ströme verlaufen dort constant, und zwar mit keiner deutlichen Differenz in der Stärke, als wenn der Condensator ausgeschaltet wäre. Weiterhin nehmen dann die berechneten Capacitätswerthe rasch ab, passiren ein Minimum und steigen danach mit wachsenden Zeiten continuirlich an. Der erste Theil dieses allgemeinen Verlaufes der berechneten Capacitätswerthe ist für die kleineren Widerstände nicht zu beobachten gewesen, weil dort bei dem rascheren Gesammtverlaufe die kleinsten gewählten Zeitintervalle hierfür schon zu gross waren. Uebrigens bedarf gerade dieser Theil des Verlaufes einer besonderen Erörterung. Es ist klar, dass für ganz kleine Zeiten überhaupt ein endlicher Werth der Capacität aus der obigen Formel nicht berechnet werden kann, da dieselbe dann zu:

$$\int_0^t i\,dt = \frac{Et}{R}$$

wird. Indessen lässt sich bei einem bestimmten c, welches für den ganzen Ladungsvorgang constant gesetzt wird, be-

1) Herwig, Wied. Ann. **6.** p. 305. 1879; ferner auch Wied. Ann. **2.** p. 587. 1877.

2) Dasselbe hat ganz kürzlich wieder Hr. Bartoli (Nuov. Cim. **7.** p. 234. 1880) beobachtet, der übrigens meine einschlägigen, früher erschienenen Untersuchungen nicht gekannt zu haben scheint und die Verhältnisse überhaupt von einem wesentlich anderen Gesichtspunkte aus beurtheilt.

rechnen, zu welchen Zeiten merkliche Abweichungen von dieser ersten Annäherungsformel aufzutreten beginnen. Eine solche Rechnung, ausgeführt mit den ungefähren Minimalwerthen der Capacitäten nach der vorigen Tabelle für die drei grösseren Widerstände, nämlich mit $c = 2{,}3$ für $R = 9600$, $c = 2$ für $R = 19200$, $c = 1{,}7$ für $R = 23040$, ergibt nun, dass die betreffenden Zeiten kleiner sind, als die in den Versuchen vorkommenden. Am klarsten wird diese Sache durch die folgende Tabelle werden, worin mit den genannten Minimalwerthen die Integrale $\int_0^t i\,dt = cE\left(1 - e^{-\frac{t}{cR}}\right)$ berechnet und den direct beobachteten Werthen gegenübergestellt sind für die sämmtlichen hier in Betracht kommenden Versuche (geordnet nach den mit 10^6 multiplicirten Quotienten t/R).

Tabelle XII.

Versuchs-Nr.	$10^6 \cdot \frac{t}{R}$	c	$\int_0^t i\,dt$ berechnet	$\int_0^t i\,dt$ beobachtet
50	0,12	gross	1,088	1,130
25	0,13	gross	1,503	1,557
51	0,17	gross	1,532	1,610
58	0,18	gross	0,985	1,038
26	0,20	gross	2,222	2,336
52	0,23	2,86	1,980	2,034
59	0,25	gross	1,351	1,429
18	0,25	gross	0,911	0,970
27	0,28	2,61	2,964	3,010
53	0,34	2,41	2,833	2,917
11	0,54	3,94	1,850	1,938

Man sieht, wie die beobachteten Werthe ausnahmslos grösser sind. Wenn die Differenz auch nicht sehr viel ausmacht (für kleine t und grosse R ist der Einfluss von c auf die Werthe des Integrals $\int_0^t i\,dt$ überhaupt am geringsten), so ist auf der anderen Seite daran zu erinnern, dass gerade hier die Beobachtungen durch die Hülfsbeobachtungen bei ausgeschaltetem Condensator am allersichersten zu controliren sind. Beide Arten von Beobachtungen durch einander

gemacht, haben eben für die kleineren Zeitintervalle zu gleichen Stromquantitäten geführt. Auch sei erwähnt, dass die wenigen nicht in die Tabellen aufgenommenen Versuche, von denen oben die Rede war, sämmtlich späteren Zeitpunkten angehörten, dass also überhaupt gar kein Fall beobachtet wurde, welcher sich der besprochenen Sache nicht fügte. Die letztere dürfte demnach doch ziemlich gesichert erscheinen.

Das Verhalten des Condensators in diesen ersten Stadien der Ladung kommt offenbar darauf hinaus, dass die Intensität des Ladungsstromes nicht, wie es bei constanter Capacität nöthig wäre, sofort abzufallen beginnt, sondern eine zeitlang völlig constant bleibt. Die Intensitätscurve (in Abhängigkeit von der Zeit) liegt also anfangs der Zeitaxe parallel, und da sie für grosse Zeiten derselben Axe asymptotisch sich nähert, so muss sie nothwendig für eine Zwischenzeit einen Inflexionspunkt haben. Das ist genau derselbe Verlauf der Intensität, wie ich ihn auch für condensatorische Flüssigkeitszellen beobachtet habe. Ein Analogon dazu bietet übrigens auch die sogenannte Curve des ansteigenden Stromes an dem der Erde anliegenden Ende eines Kabels, die gleichfalls einen Inflexionspunkt besitzt. Dieser Fall ist indessen complicirt, da das Kabel als eine Summe nacheinander zu ladender Condensatoren aufzufassen ist, deren gleichsinnige Belege durch Widerstände verbunden sind, und da weiter bei einem längeren Kabel der Selbstinductionscoëfficient einen bedeutenden Werth hat und deshalb auf die Stromentwickelung einen wohl kaum zu vernachlässigenden Einfluss üben wird.

Ehe dieser Gegenstand und damit das eigentliche Verhalten der Capacität (im Gegensatze zu der bei der bisherigen Rechnung gemachten Supposition) theoretisch weiter verfolgt werden möge, will ich zuvor noch einige Beobachtungen mittheilen, die ich nach demselben Verfahren an einem Hartgummicondensator machte.

Hartgummicondensator. Derselbe war im wesentlichen wie der vorige Condensator construirt. Es waren 48 Platten Hartgummi verwandt mit einer durchschnittlichen

Dicke von 0,587 mm. Die Grösse der sich direct gegenüberstehenden Metallbelege betrug im ganzen 3,313 qm. Die folgenden Tabellen schliessen sich ganz den Tabellen I bis X an.

Tabelle XIII.

Nr.	E in Volts	R in Ohmads	t in Sec.	$\int_0^t i\,dt$ in Mikrowebers	c in Mikrofarads
72	30,1	23040	0,0054	3,200	0,126
73	—	—	0,01015	3,735	0,128
74	—	—	0,0150	3,815	0,127
75	—	—	0,0197	4,000	0,133
76	—	—	0,0416	4,027	0,134

Tabelle XIV.

77	30,1	23040	0,0026	2,215	0,122
78	—	—	0,0055	3,201	0,125
79	—	—	0,0104	3,763	0,129
80	—	—	0,0200	3,901	0,130
81	—	—	0,0419	4,002	0,133
82	—	—	0,1000	4,028	0,134
83	—	—	0,4700	4,158	0,138

Tabelle XV.

84	14,8	960	0,0419	1,940	0,131
85	—	—	0,1000	2,014	0,136
86	—	—	0,4700	2,104	0,142

Bei diesem Condensator sind die Capacitätswerthe, hauptsächlich infolge seiner geometrischen Verhältnisse, nur gering ausgefallen. Dadurch ist der ganze Ladungsvorgang auf einen viel kürzeren Zeitraum zusammengedrängt, und deshalb auch der erste Theil des Verlaufs der Capacitätswerthe hier nicht erkennbar. Dagegen ist das spätere Stadium des continuirlichen Anwachsens der Werthe mit der Zeit deutlich zu sehen. Es möge erwähnt werden, dass Versuche, welche mit dauernd verbundenem Schliessungskreise ganz in der Weise, wie oben bei dem Paraffinpapiercondensator, ausgeführt wurden, den grösseren Werth 0,150 der Capacität ergaben.

Hiernach dürfte es wahrscheinlich sein, dass ein hinreichend grosser Hartgummicondensator, wie er mir leider

nicht zur Verfügung stand, qualitativ in allen Stücken sich wie der Paraffinpapiercondensator verhalten würde.

Theoretisches. Nach dem Vorigen ist der wesentliche Charakter der Veränderlichkeit der Capacität während des Ladnngsvorganges bei einem Condensator mit starrem Isolator (wenigstens bei einem Paraffinpapiercondensator) in ganz derselben Weise ausgeprägt, wie bei condensatorischen Flüssigkeitszellen. Infolge dieser Veränderlichkeit ist die Intensitätscurve des Ladungsstromes anfangs der Zeitaxe parallel, passirt dann einen Inflexionspunkt und fällt weiterhin nicht einfach logarithmisch, sondern immer langsamer ab, um schliesslich der Zeitaxe wiederum parallel zu werden. Ganz analog muss sich die Curve der Potentialdifferenzentwickelung am Condensator selbst verhalten, da bei vermiedener Selbstinduction stets die Formel:

$$i = \frac{E - Q}{R}$$

gilt, wenn Q die Potentialdifferenz an den Condensatorbelegen zu der Zeit vorstellt, wofür die Intensität i des Ladungsstromes herrscht. Anch diese Curve ist für ganz kleine nnd ganz grosse Zeiten der Zeitaxe parallel und besitzt dazwischen einen Inflexionspunkt. Da der Zusammenhang von Q und c an die Bedingung:

$$i = \frac{E - Q}{R} = \frac{d(cQ)}{dt} \tag{1}$$

geknüpft ist, so muss hierin c als eine solche Function der Zeit t eingeführt werden, dass dadurch der angedeutete Verlanf von Q hervorgerufen wird. Bei constant gedachtem c würde die vorstehende Bedingung zu den Gleichungen führen:

$$\frac{cQ}{E} = c\left(1 - e^{-\frac{t}{cR}}\right), \quad \text{und:} \tag{2}$$

$$\frac{dQ}{E\,dt} = \frac{e^{-\frac{t}{cR}}}{cR}. \tag{3}$$

Die wesentlichste oben angegebene Charakteristik würde nun erreicht sein, wenn durch ein variables c statt der letzten Gleichnng die folgende gegeben wäre:

$$\frac{dQ}{Edt} = \alpha \cdot e^{-\beta t}\left(1 - e^{-\gamma t}\right). \tag{4}$$

Daraus wurde unter Einsetzung der Grenzwerthe $Q = E$ für $t = \infty$ und $cQ = 0$ für $t = 0$ zunächst folgen:

$$\frac{Q}{E} = 1 - \frac{\alpha}{\beta} e^{-\beta t} + \frac{\alpha}{\beta + \gamma} e^{-(\beta+\gamma)t}, \tag{5}$$

und weiter mit Berücksichtigung von (1) die Gleichung (3) sich in:

$$\begin{aligned} \frac{cQ}{E} &= \frac{\alpha}{R\beta^2}\left(1 - e^{-\beta t}\right) - \frac{\alpha}{R(\beta+\gamma)^2}\left(1 - e^{-(\beta+\gamma)t}\right) \\ &= \frac{\alpha}{R}\left\{\frac{1}{\beta^2} - \frac{1}{(\beta+\gamma)^2}\right\}\left(1 - e^{-\beta t}\right) - \frac{\alpha}{R(\beta+\gamma)^2} e^{-\beta t}\left(1 - e^{-\gamma t}\right) \end{aligned} \tag{6}$$

verwandeln.

Hiermit wäre zugleich im grossen Ganzen der Vorstellung Rechnung getragen, welche man sich über den Grund der Veränderlichkeit der Capacität zu bilden hat. Nach dieser Vorstellung sind es Bewegungshindernisse, welche der electrischen Orientirung der Molecüle des Dielectricums derart entgegenstehen, dass sie den jeweils möglichen Grad der Orientirung erst in etwas späterer Zeit zulassen, sodass der ganze Vorgang passend als dielectrische Nachwirkung bezeichnet werden kann. Dem Grade der Orientirung entspricht die durch den Condensator gebundene Electricitätsmenge, und so tritt für diese Menge cQ gegenüber dem Falle einer widerstandslosen Orientirung ein subtractives Glied in Rechnung, wie es die Form von Gleichung (6) gegenüber der von (2) zeigt. Dieses subtractive Glied enthält Exponentialfunctionen der Zeit, wie es von vornherein erwartet werden kann. Ich darf bei der Gelegenheit darauf hinweisen, dass die Exponentialform ganz kürzlich auch von den Herren Perry und Ayrton (nach dem Vorgange von Maxwell) gewählt wurde[1]), um für grosse Zeiten (mehr gegen das Ende des Verlaufes hin) die Rückstandserscheinungen einer Leydener Flasche, die Ladungserscheinungen eines Platin-Wasser-Voltameters und die Erscheinungen der elastischen Nachwirkung in Zusammenhang zu bringen.

1) Perry u. Ayrton, Proc. of the Roy. Soc. **30.** p. 411. 1880.

Aus den Gleichungen (5) und (6) folgt jetzt für die Variabilität der Capacität:

$$(7) \qquad c = c_\infty \frac{1 - \frac{\alpha}{c_\infty R \beta^2} e^{-\beta t} + \frac{\alpha}{c_\infty R (\beta+\gamma)^2} e^{-(\beta+\gamma)t}}{1 - \frac{\alpha}{\beta} e^{-\beta t} + \frac{\alpha}{\beta+\gamma} e^{-(\beta+\gamma)t}},$$

wenn mit c_∞ die für $t = \infty$, also für eine vollendete Ladung gültige Capacität bezeichnet wird. Das so eingeführte c_∞ ist in seinem Werthe ausser durch die geometrischen Verhältnisse (bei Electrolyten blos durch die Grösse der Electroden) wesentlich durch den Electricitätsgehalt jedes dielectrischen Molecüls und eventuell durch diejenige Potentialdifferenz bedingt, bei welcher volle Orientirung des ganzen Dielectricums möglich ist (die Zersetzungspotentialdifferenz der Electrolyte). Es steht dem Vorigen nach mit den drei Grössen $\alpha\beta\gamma$ in der nothwendigen Beziehung:

$$(8) \qquad c_\infty = \frac{\alpha}{R}\left(\frac{1}{\beta^2} - \frac{1}{(\beta+\gamma)^2}\right).$$

Mit dieser Bedingung (8) wird zugleich aus (6):

$$\frac{cQ}{E} = c_\infty\left(1 - e^{-\beta t}\right) - \frac{\alpha}{R(\beta+\gamma)^2} e^{-\beta t}\left(1 - e^{-\gamma t}\right).$$

Zu bemerken ist noch, dass die Grössen $\alpha\beta\gamma$ ihrer Dimension nach reciproke Werthe eines Productes aus Capacität und Widerstand oder auch einfach reciproke Werthe einer Zeit sind.

Die zeitliche Entwickelung von c ist wesentlich durch die Werthe $\alpha\beta\gamma$ bedingt und hängen letztere deshalb von den Bewegungshindernissen für die Orientirung der dielectrischen Molecüle ab. Man kann in Bezug auf den Charakter dieser Bewegungshindernisse zunächst allgemein bemerken, dass sie eine theilweise Zerstreuung der electrischen Energie in Wärmeenergie zur unmittelbaren Folge haben. Das ist von Hrn. W. Siemens[1]) für Glas und von mir[2]) für Electrolyte constatirt worden. Im speciellen ferner ist für Electrolyte in den allerersten Stadien der Ladung der gewöhn-

1) Siemens, Pogg. Ann. **125.** p. 137. 1865.
2) Herwig, Wied. Ann. **4.** p. 187. 1878.

liche electrische Widerstand ϱ derselben (der auch für zersetzende Ströme gilt) in der Art entscheidend für die Bewegungshindernisse, dass die Capacität dort den Werth:

$$c = \frac{t}{\varrho}$$

besitzt. Etwas Analoges ist nach den jetzt vorliegenden Versuchen auch für starre Dielectriken anzunehmen, nur wird ϱ dabei nicht den (übrigens noch wenig aufgeklärten) Widerstand bedeuten, den diese Dielectriken für durchgehende Ströme haben würden, sondern entschieden kleinere Widerstände, die dem blossen Drehen von Molecülen eines starren Körpers entspringen. Bei meinem Paraffinpapiercondensator würde dieses ϱ, in dem Maasse electrischer Widerstände ausgedrückt, sicher noch nicht 100 Ohmads betragen können, da bei grossem R anfangs merklich dieselbe Intensität des Ladungsstromes beobachtet wurde, als wenn der Condensator ausgeschaltet wäre. Versteht man also unter ϱ im Folgenden allgemeiner die Bewegungshindernisse für die Orientirung der Molecüle, von denen des Näheren nur bekannt ist, dass sie bei Electrolyten in den ersten Anfangsstadien der Orientirung mit den gewöhnlichen electrischen Widerständen zusammenfallen, so ist, um anfänglich:

$$c = \frac{t}{\varrho} \quad \text{und damit} \quad Q = \frac{E\varrho}{R+\varrho}$$

zu erhalten, von den Werthen $\alpha\beta\gamma$ die Bedingung zu erfüllen:

$$\frac{\alpha\gamma}{\beta(\beta+\gamma)} = \frac{R}{R+\varrho}. \tag{9}$$

Endlich ist zu wünschen, dass für einen idealen Condensator im früher angenommenen Sinne, d. h. für $\varrho = 0$:

$$\gamma = \infty \quad \text{und} \quad \alpha = \beta = \frac{1}{c_\infty R} \tag{10}$$

sei, wodurch zugleich $c = c_\infty$ wird.

Den Bedingungen (8), (9) und (10) würde man passender Weise durch folgende Formen der Werthe $\alpha\beta\gamma$ entsprechen können, worin m und n Zahlen oder auch wieder solche Functionen der verschiedenen Widerstände sind, dass deren Dimension auf blosse Zahlen führt:

$$(11) \qquad c_\infty (R+\varrho)\gamma = 2m\left\{\frac{R+\varrho}{\varrho} + \frac{n\varrho}{R+\varrho}\right\},$$

$$(12) \quad c_\infty (R+\varrho)\beta = 1 - m\left\{\frac{R+\varrho}{\varrho} + \frac{n\varrho}{R+\varrho}\right\} + \sqrt{1+m^2\left|\frac{R+\varrho}{\varrho} + \frac{n\varrho}{R+\varrho}\right|^2},$$

$$(13) \qquad c_\infty (R+\varrho)\alpha = \frac{R}{R+\varrho}\cdot\frac{1+\sqrt{1+m^2\left|\frac{R+\varrho}{\varrho} + \frac{n\varrho}{R+\varrho}\right|^2}}{m\left|\frac{R+\varrho}{\varrho} + \frac{n\varrho}{R+\varrho}\right|}.$$

Mit diesen Werthen erfüllt man nicht nur die mannichfaltigen in der vorigen Entwickelung vor und nach betonten Zwecke, sondern kann auch noch weitere in meinen früheren Versuchen an Electrolyten hervorgetretene Gesichtspunkte verificiren. Es möge noch besonders bemerkt werden, dass man bei Einsetzung der Werthe in dem Ausdruck für c nach (7) das stetige Wachsen von c mit der Zeit nachweisen kann. Dadurch ist erst der eigentliche Verlauf der Condensatorcapacität gegeben, da natürlich der durch die Tabelle XI dargestellte Verlauf dieser Grösse nur den Sinn ihrer Abweichung von constant gedachten Verhältnissen ausdrückte.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass die Berücksichtigung einer gleichzeitigen mit constantem Widerstande erfolgenden Convection die vorige Rechnung nur unbedeutend abändern würde.

In den vorstehenden theoretischen Entwickelungen spielen von Seiten der Condensatoren selbst also zwei Grössen eine wesentliche Rolle, c_∞ und ϱ. Ich erlaube mir nun, um Missverständnissen vorzubeugen, nochmals ausdrücklich hervorzuheben, dass diese Grössen nicht für starre Dielectriken und für Electrolyte in jeder Art als gleichbedeutend angesehen werden dürfen und überhaupt noch nach mancher Richtung hin einer weiteren Aufklärung und Präcisirung bedürfen. Man muss eben daran denken, dass man es bei den bis jetzt auf ihre Condensationsfähigkeit näher untersuchten Electrolyten offenbar mit sehr grossen electrischen Momenten zu thun hat, und ferner, dass die kinetischen Verhältnisse bei einem in seinen Theilchen verschiebbaren Massencomplex total andere sind als bei einem starren Massencomplex.

Vor der Hand sollen demnach die beiden Grössen in einem durch das Obige leicht verständlichen Sinne nur dazu dienen, um für die Berechnung des eigenthümlichen Ladungsverlaufes bei beiden Arten von Condensatoren gemeinsame Anhaltspunkte herzugeben. Diese Berechnung selbst und damit eine weitere Bestimmung namentlich auch von ϱ ist übrigens nach dem bis jetzt vorliegenden Material wohl noch nicht hinreichend genau durchführbar. Sie würde sich am besten zunächst an die (einfacheren) Condensatoren mit starrem Dielectricum anschliessen, und dazu mussten zweckmässigerweise viel grössere Condensatoren, als sie mir zu Gebote standen, unter Anwendung von kleineren R einer ähnlichen Untersuchung unterworfen werden. Ich habe auch deshalb in den obigen theoretischen Erörterungen, die zunächst nur ganz allgemein die Möglichkeit einer Lösung des Problems andeuten sollten, die Zahlen m und n unbestimmt gelassen.

Bei den condensatorischen Flüssigkeitszellen spielen noch zu viel störende Umstände mit, die zwar, wie ich glaube, bei richtigem Operiren nicht eigentlich das Charakteristische des Condensationsvorganges zu verdecken im Stande sind, aber doch genügen, um eine ganz sichere Berechnung zu erschweren. Einen derselben, die Occlusion des Wasserstoffs in die Kathode, hat ganz kürzlich Hr. Helmholtz an einer Platinwasserzelle eingehend untersucht [1]) und gefunden, dass er von einer electromotorischen Kraft von ungefähr 1 Daniell an hervortritt. Ich darf mir in Bezug auf diesen Punkt die Bemerkung erlauben, dass ich bei allen meinen Untersuchungen an solchen Zellen, die einigermassen dauernde Strömungen zum Gegenstande hatten, mit kleineren Kräften (höchstens 1 Volt) gearbeitet und somit diese Störung wesentlich vermieden habe. Die eigenthümlichen Erscheinungen [2]) definitiver Ströme bei stärkeren Kräften, die mich veranlassten, solche Kräfte nicht anders als gelegentlich für kürzeste Ladungsdauer anzuwenden, waren offenbar durch Wasstoffocclusion bedingt.

Die andere Störung, die durch electrolytische Convection,

1) Helmholtz, Wied. Ann. **11.** p. 740. 1880.

2) Vgl. meine Bemerkungen Wied. Ann. **4.** p. 467. 1878.

habe ich stets durch entsprechende Anordnungen möglichst constant und damit der Beurtheilung besser zugänglich zu machen mich bemüht. Ich möchte übrigens diese Gelegenheit benutzen, um darauf hinzuweisen, dass diese Störung bisweilen noch unterschätzt zu werden scheint. So hat doch schon Hr. Helmholtz selbst bei ihrer ersten Erörterung [1]) angeführt, dass in einem Voltameter mit Wasserstoffabsorption am Platin schon durch eine geringere als die Zersetzungspotentialdifferenz, mitunter Wasserstoffentwickelung sich zeige könne. Und dennoch ist diese Erscheinung, unter besonders günstigen Bedingungen hervorgerufen, später von Hrn. Bartoli [2]) und ganz neuerdings wieder von Hrn. Hoorweg [3]), von letzterem ohne die zur genaueren Beurtheilung erforderlichen Maassangaben, als ein Beweis dafür verwerthet worden, dass hier directe Zersetzung durch den Strom vorliege. Mir scheint, dass eine grössere Anode, wie sie von den beiden Beobachtern benutzt wurde, sehr leicht die winzige Quantität Wasserstoff enthalten konnte, welche an die äusserst kleine Kathode transportirt dort zum Sichtbarwerden genügte, namentlich wenn eine höhere Temperatur der Convection zu Hülfe kam. Man wird wohl ohne Bedenken sagen können, dass jedes Platinblech, welches einmal in einer Kohlenwasserstoffflamme geglüht wurde, Wasserstoff occludirt enthält, der nur durch ganz besondere Processe völlig wieder zu entfernen wäre. Wie schwer man sich sogar von mehr äusserlich aufgenommenen Gasen beim Platin frei machen kann, dafür spricht z. B. auch ein in meiner letzten Arbeit angezogener Fall. [4])

Im Zusammenhange mit dem Vorigen erlaube ich mir noch eine Schlussbemerkung. Schon von mehreren Seiten ist jetzt die Condensation an Flüssigkeitszellen im Princip anerkannt worden. Dabei hat man es aber zum Theil besonders hervorheben zu müssen geglaubt, dass die Condensation nicht alle Erscheinungen an den Flüssigkeitszellen

1) Helmholtz, Pogg. Ann. **150.** p. 491. 1873.
2) Bartoli, Nuov. Cim. **5.** p. 203. 1879.
3) Hoorweg, Wied. Ann. **12.** p. 82. 1881.
4) Herwig, Wied. Ann. **11.** p. 678. 1880.

erkläre. Das ist nach allem jetzt und früher Gesagtem wohl selbstverständlich und von mir auch, unter Bezugnahme namentlich auf die Untersuchungen und die Erklärungsweise des Hrn. Helmholtz, niemals anders angegeben worden. Es kam ja stets nur darauf an, neben den sonstigen Einflüssen für die Zellen auch den der Condensation nachzuweisen, und zwar so, dass man ihn möglichst für sich beurtheilen und näher charakterisiren konnte. In dieser Beziehung habe ich, nachdem ich bei einer ursprünglich in ganz anderer Richtung unternommenen Untersuchung[1]) auf die durchgreifende Bedeutung der Condensatorauffassung, wie sie die Herren Varley und Helmholtz angeregt hatten, aufmerksam geworden war und den Gegenstand weiter zu untersuchen anfing, sofort besonders die Veränderlichkeit der Condensatorcapacität bei den Ladungen und Entladungen als einen neuen charakteristischen Punkt hinstellen zu müssen geglaubt. Dass die gesammte zu beobachtende Strömung an einem Voltameter nicht einfach logarithmisch abfällt, war bekanntlich für Entladungsströme (sogenannte Polarisationsströme) schon früher von Hrn. Bernstein[2]) beobachtet worden. Aus seinen Beobachtungen liessen sich indessen speciell für den Verlauf des Condensationsvorganges noch keine Schlüsse ziehen. Das Material, welches ich seitdem über diesen Punkt in meinen verschiedenen Arbeiten beibrachte, hoffe ich durch die gegenwärtige Arbeit, welche ein ganz analoges Verhalten auch für Condensatoren mit starrem Isolator nachweist, noch besser fundirt zu haben. Und nach Feststellung des Condensationsprincips im allgemeinen scheint mir dieser mit der ganzen dielectrischen Wirkungsweise innig zusammenhängende Punkt die bedeutungsvollste Seite der Sache zu treffen. Eine Anerkennung desselben würde auch ohne Zweifel den Condensationsvorgang neben den sonstigen Vorgängen bei einer Flüssigkeitszelle mehr hervortreten und ihn nicht als etwas schnell Vorübergehendes erscheinen lassen, wie er von den erwähnten Seiten jetzt offenbar noch angesehen wird.

Darmstadt, den 21. Februar 1881.

1) Herwig, Pogg. Ann. **159.** p. 61. 1876.

2) Bernstein, Pogg. Ann. **155.** p. 177. 1875.

XI. *Ableitung der electrodynamischen Inductionsgesetze; von N. Umow.*

In Betreff einiger weiter unten mitgetheilter Rechnungen richtete Hr. G. Wiedemann meine Aufmerksamkeit auf eine wichtige Arbeit von Hrn. Stefan[1]), welche dasselbe Ziel wie mein Aufsatz verfolgte. Daher halte ich für nothwendig, einige Schwierigkeiten der Ableitung einer Theorie der Inductionsgesetze ohne Annahme von Hypothesen über electromotorische Wechselwirkungen zwischen sämmtlichen electrischen Theilchen hervorzuheben. Die Begründung der Inductionsgesetze auf dem Princip der Erhaltung der Energie und den Gesetzen der Wärmeentwickelung und ponderomotorischen Wechselwirkungen in einem Systeme von Strömen ist in der oben citirten Abhandlung des Hrn. Stefan durchgeführt.

Hr. Stefan[2]) wendet das Princip der Aequivalenz der von den chemischen Kräften erzeugten Energie einerseits, der in der Leitung entwickelten Wärme und der verrichteten äusseren Arbeit andererseits auf die Vorgänge während eines ganzen Kreisprocesses an. Am Ende desselben sind die Stromintensitäten der beiden Ringe und ihre gegenseitige Lage die gleichen wie an seinem Anfange, wobei ausgesagt wird[3]), dass alles sich wieder in demselben Zustande befindet. Wir wollen uns zwei leitende, unausdehnbare, aber biegsame Ringe vorstellen. Es seien i_1 und i_2 die Stromintensitäten; e_1, e_2 die electromotorischen Kräfte der galvanischen Säulen, welche in die Ringen eingeschaltet sind; w_1, w_2 die Widerstände dieser. Alle Grössen seien im absoluten electromagnetischen Maasse ausgedrückt.

Wir wollen noch mit V das electrodynamische Potential der Ringe aufeinander, wenn sie von Stromeinheiten in derselben Richtung durchflossen sind, bezeichnen. Die Anwen-

1) Stefan, Wien. Ber. **64**. II. Abth. p. 193. 1871.
2) l. c. p. 193—197.
3) l. c. p. 197.

dung des oben angeführten Princips führt Hrn. Stefan zu der Gleichung:

$$(1) \qquad w_1 di_1^2 + w_2 di_2^2 - (i_1 di_2 + i_2 di_1)\frac{dV}{dt} = 0,$$

dann wird gesagt: „und diese zerfällt in“:

$$(2) \qquad w_1 di_1 = i_2 \frac{dV}{dt}, \quad w_2 di_2 = i_1 \frac{dV}{dt}.$$

Es sind hier di_1 und di_2 die während des Kreisprocesses eingetretenen Aenderungen[1]) der Stromintensitäten.

Ich mache die folgende Bemerkung. Die Gleichungen (2) sind specielle Formen der Grundgleichungen der electrodynamischen Induction, ihre Ableitung ist das Ziel der Theorie. Können wir sie aber in der angeführten Ableitung als bewiesen ansehen? Das glaube ich nicht; wir wissen ja im voraus nichts über die Abhängigkeit der Grössen di_1, di_2 von den willkürlichen i_1, i_2, dV/dt, und die Zerlegung der Gleichung (1) in zwei Gleichungen (2) erscheint als eine mögliche, aber nicht nothwendige.

Der weitere Uebergang von diesen Ausdrücken, welche für den Fall einer willkürlichen Veränderung der gegenseitigen Lage der Ringe gültig sind, zu dem Ausdrucke des Gesammtpotentials der beiden Ringe[2]), welcher auch im Falle einer willkürlichen Veränderung der Stromintensitäten gelten muss, kann durchaus nicht als ein strenger angesehen werden, allein als ein möglicher.

Wir wollen jetzt sehen, wie die allgemeinsten Gleichungen abgeleitet werden.[3]) Wenn wir das gesammte Potential des Systems der beiden Ringe in der Weise schreiben:

$$(3) \qquad \frac{i_1^2}{2} U_1 + i_1 i_2 V + \frac{i_2^2}{2} U_2,$$

gelangt Hr. Stefan zu der Gleichung:

$$(4) \quad \left[e_1 - w_1 i_1 - \frac{d}{dt}(i_1 U_1 + i_2 V)\right] i_1 + \left[e_2 - w_2 i_2 - \frac{d}{dt}(i_2 U_2 + i_1 V)\right] i_2 = 0.$$

Von dieser Gleichung wird es dann wieder gesagt, dass man sie „in folgende zwei zerlegen kann“:

1) l. c. p. 196.
2) l. c. p. 202.
3) l. c. p. 205—207.

(5) $$e_1 = w_1 i_1 + \frac{d}{dt}(i_1 U_1 + i_2 V), \qquad e_2 = w_2 i_2 + \frac{d}{dt}(i_2 U_2 + i_1 V),$$

das sind die zwei allgemeinsten Grundgleichungen, welche zu beweisen waren: hier sind sie aber nicht bewiesen. Wenn auch die Stromintensitäten i_1, i_2 willkürlich sind, so kommen sie doch auch in den Klammern der Gleichung (4) vor; es ist demnach die gemachte Zerlegung keine nothwendige. Der Gleichung (4) kann auf sehr verschiedene Arten genügt sein, und es soll erst bewiesen werden, dass aus allen Arten ihrer Befriedigung nur die einzige (5) behalten werden muss. Ich glaube, dass die Symmetrie der Gleichungen nicht als ein Beweis ihrer Gültigkeit angesehen werden kann.

Die hervorgehobenen Schwierigkeiten der Ableitung der Inductionsgesetze glaubte ich in folgender Weise umgehen zu können.

Wir wollen die Quantität der inneren Energie, welche das System unserer Ringe im Zeitelement dt nach aussen abgeben kann, berechnen.

Es wird erstens ein Theil dieser Energie durch die chemische Arbeit der galvanischen Säulen geliefert, nämlich:

$$(e_1 i_1 + e_2 i_2)\, dt.$$

Ausser diesem kann zweitens das System der Ringe ein anderes Quantum Energie haben. Die Existenz und das Gesetz dieser Energie sollen weiter bewiesen und bestimmt sein. Wir bezeichnen diese Energie mit φ und bemerken, dass wenn eine solche existirt, sie durch den augenblicklichen Zustand (Werthe i_1, i_2 und räumliche Configuration der wägbaren Theile) des Systems völlig bestimmt werden muss, weil uns die Erfahrung lehrt, dass wir immer, von einem und demselben Zustande des Systems ausgehend, dieselben Erscheinungen bei denselben äusseren Bedingungen erhalten; das ist auch die oben von Hrn. Stefan gemachte Annahme. Indem wir unter $\partial\varphi$ das vollständige Differential der Function verstehen, d. h. indem wir einerseits die Intensitäten i_1, i_2 und andererseits die räumliche Configuration als veränderlich ansehen, erhalten

wir den folgenden Ausdruck des Quantums der inneren Energie, welches während der Zeit dt nach aussen abgegeben werden kann:

$$(6) \qquad (e_1 i_1 + e_2 i_2)\,dt + \partial\varphi.$$

Es sei weiter ∂T die Zunahme der lebendigen Kraft der wägbaren Theile der Ringe, ΔF die elementare Arbeit äusserer Kräfte, welche auf die wägbaren Theile der Ringe wirken.

1. Nach dem Princip der Erhaltung der Energie können wir die folgende Gleichung schreiben:

$$\Delta F + (e_1 i_1 + e_2 i_2)\,dt + \partial\varphi = \partial T + (w_1 i_1^2 + w_2 i_2^2)\,dt.$$

Das zweite Glied der rechten Seite ist, wie bekannt, die nach dem Joule-Lenz'schen Gesetze im Zeitelement in den Ringen entwickelte Wärme. Diese Gleichung werden wir in folgender Weise schreiben:

$$(A) \qquad (e_1 i_1 - w_1 i_1^2)\,dt + (e_2 i_2 - w_2 i_2^2)\,dt + \partial\varphi = \partial T - \Delta F.$$

Den ersten Theil dieser Gleichung bezeichnen wir als disponibles Quantum innerer Energie.

2. Es steht fest, dass die im Zeitelement dt verrichtete Arbeit electrodynamischer Kräfte, welche auf wägbare Theile der Ringe wirken, durch das negative, nach den räumlichen Aenderungen des Systems partiell genommene Differential des sogenannten electromagnetischen Potentials ausgedrückt wird.

Wenn wir mit $-\frac{1}{2}U_1$, $-V$, $-\frac{1}{2}U_2$, resp. die electromagnetischen Potentiale des ersten Ringes auf sich selbst, beider Ringe aufeinander, des zweiten Ringes auf sich selbst, wenn sie von Stromeinheiten in derselben Richtung durchflossen sind, bezeichnen, so ist das electromagnetische Potential des Systems:

$$(7) \qquad \pi = -\left(\frac{i_1^2}{2} U_1 + i_1 i_2 V + \frac{i_2^2}{2} U_2\right).$$

Wir bezeichnen mit d_ξ die partielle Aenderung einer Function, genommen nach der Aenderung der räumlichen Configuration der wägbaren Theile der Stromringe. Es wird dann die Arbeit der electrodynamischen Kräfte, welche auf die wägbaren Theile der Ringe wirken:

(8) $$-d_\xi \pi = \frac{i_1^2}{2} d_\xi U_1 + i_1 i_2 d_\xi V + \frac{i_2^2}{2} d_\xi U_2.$$

Wir können noch die Gleichung der lebendigen Kraft für die Bewegung der wägbaren Theile der Stromringe schreiben:

(B) $$\partial T = \Delta F - d_\xi \pi.$$

3. Wir wollen jetzt die electromotorische Kraft e_1 der Säule in dem ersten Ringe und die Stromintensität i_1 um constante, von der Zeit unabhängige, unendlich kleine und willkürliche Grössen δe_1 und δi_1 variiren. Das disponible Quantum [erster Theil der Gleichung (A)] der inneren Energie erleidet dann die folgende Veränderung, da wir die Zeichen δ und ∂ miteinander vertauschen können:

(9) $$i_1 \delta e_1 dt + \delta i_1 \left\{ (e_1 - 2 w_1 i_1) dt + \partial \left(\frac{d\varphi}{d i_1} \right) \right\}.$$

Nun wissen wir, dass wenn die electromotorische Kraft der Säule und die Stromintensität von einander nach dem Ohm'schen Gesetze abhängen, die Wärme in dem Stromkreise allein erzeugt wird. Es kann also ein solcher Strom keine anderen Leistungen geben, ausser der nach dem Joule-Lenz'schen Gesetze entwickelten Wärme. Daher wird die Aenderung (9) des disponiblen Quantums der inneren Energie gleich Null sein, wenn zwischen δe_1 und δi_1 eine Relation nach dem Ohm'schen Gesetze besteht:

$$\delta i_1 = \frac{\delta e_1}{w_1}.$$

Wenn wir diese Bedingung in (9) einführen, den erhaltenen Ausdruck der Null gleich setzen und den allgemeinen willkürlichen Factor δi_1 weglassen, kommen wir zu der ersten der folgenden Gleichungen:

(C) $$(e_1 - w_1 i_1) dt + \partial \left(\frac{d\varphi}{d i_1} \right) = 0, \quad (e_2 - w_2 i_2) dt + \partial \left(\frac{d\varphi}{d i_2} \right) = 0.$$

Die zweite Gleichung wird erhalten, wenn wir auf dieselbe Weise die Grössen e_2, i_2 variiren.

4. Wir wollen jetzt die vorigen Gleichungen (*C*) resp. mit i_1 und i_2 multipliciren und dann addiren. Wir haben:

$$(e_1 i_1 - w_1 i_1^2)\,dt + (e_2 i_2 - w_2 i_2^2)\,dt + i_1\,\partial\left(\frac{d\varphi}{di_1}\right) + i_2\,\partial\left(\frac{d\varphi}{di_2}\right) = 0.$$

Durch Elimination erhalten wir aus dieser Gleichung und den Gleichungen (A) und (B) die folgende:

$$\partial\varphi = -\,d_\xi\pi + i_1\,\partial\left(\frac{d\varphi}{di_1}\right) + i_2\,\partial\left(\frac{d\varphi}{di_2}\right). \tag{10}$$

Diese Gleichung zeigt uns erstens, dass die Function φ wirklich existiren muss, da $d_\xi\pi$ eine von Null verschiedene Grösse ist. Wir folgern weiter, dass der zweite Theil der Gleichung (10) ein vollständiges Differential sein muss, da der erste Theil ein solches ist. Diese Bemerkung führt uns zu der Bestimmung der noch unbekannten Function φ.

Der Definition des Zeichens ∂ gemäss, haben wir:

$$\partial = \frac{d}{di_1}\,di_1 + \frac{d}{di_2}\,di_2 + d_\xi. \tag{11}$$

Indem wir die durch ∂ bezeichnete Operation in der Gleichung (10) ausführen, erhalten wir:

$$\partial\varphi = -\,d_\xi\pi + di_1\left\{i_1\frac{d^2\varphi}{di_1^2} + i_2\frac{d^2\varphi}{di_1 di_2}\right\} + di_2\left\{i_1\frac{d^2\varphi}{di_1 di_2} + i_2\frac{d^2\varphi}{di_2^2}\right\}$$
$$+ i_1\frac{d}{di_1}\{d_\xi\varphi\} + i_2\frac{d}{di_2}\{d_\xi\varphi\}.$$

Die Bedingungen, dass der zweite Theil dieser Gleichung ein vollständiges Differential ist, sind folgende:

$$\frac{d}{di_2}\left\{i_1\frac{d^2\varphi}{di_1^2} + i_2\frac{d^2\varphi}{di_1 di_2}\right\} = \frac{d}{di_1}\left\{i_1\frac{d^2\varphi}{di_1 di_2} + i_2\frac{d^2\varphi}{di_2^2}\right\},$$

$$\frac{d}{di_1}\left\{-d_\xi\pi + i_1\frac{d}{di_1}(d_\xi\varphi) + i_2\frac{d}{di_2}(d_\xi\varphi)\right\} = i_1\frac{d^2}{di_1^2}(d_\xi\varphi) + i_2\frac{d^2}{di_1 di_2}(d_\xi\varphi),$$

$$\frac{d}{di_2}\left\{-d_\xi\pi + i_1\frac{d}{di_1}(d_\xi\varphi) + i_2\frac{d}{di_2}(d_\xi\varphi)\right\} = i_1\frac{d^2}{di_1 di_2}(d_\xi\varphi) + i_2\frac{d^2}{di_2^2}(d_\xi\varphi).$$

Die erste dieser Gleichungen ist unmittelbar identisch. Die zwei letzten reduciren sich auf:

$$\frac{d}{di_1}[d_\xi(\varphi - \pi)] = 0, \qquad \frac{d}{di_2}[d_\xi(\varphi - \pi)] = 0.$$

Woraus:

$$\varphi = \pi. \tag{D}$$

Wir fügen dem Ausdrucke (D) keine willkürliche Function von ξ allein zu, weil bei $i_1 = i_2 = 0$ das System durch räumliche Veränderungen allein keine Energie liefern kann.

5. Indem wir jetzt die bestimmte Function φ in die Gleichungen (C) einsetzen, erhalten wir:

$$\text{(E)}\quad e_1 = w_1 i_1 + \frac{\partial}{\partial t}(i_1 U_1 + i_2 V), \qquad e_2 = w_2 i_2 + \frac{\partial}{\partial t}(i_1 V + i_2 U_2).$$

Dies sind die bekannten Grundgleichungen der electrodynamischen Induction (s. oben Gl. 5).[1]) Indem wir diese Gleichungen mit i_1, i_2 multipliciren und addiren, oder auch aus den Gleichungen (A) und (B) nach Einsetzung des Werthes φ, kommen wir zu der Gleichung:

$$(e_1 i_1 - w_1 i_1^2)\,dt + (e_2 i_2 - w_2 i_2^2)\,dt = \partial\left(\frac{i_1^2}{2} U_1 + i_1 i_2 V + \frac{i_2^2}{2} U_2\right) + \frac{i_1^2}{2} dU_1 + i_1 i_2\, dV + \frac{i_2^2}{2} dU_2.$$

Odessa, Universität, 22. Febr. 1881.

XII. *Ueber die Bewegung eines electrischen Theilchens in einem homogenen magnetischen Felde und das negative electrische Glimmlicht;* von *Eduard Riecke.*

(Aus den Gött. Nachr. vom 2. Febr. 1881 mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

Ein electrisches Theilchen von der in electrostatischen Einheiten gemessenen Masse e sei verbunden mit der trägen Masse ε, die Coordinaten desselben mit Bezug auf ein im Raume festes Coordinatensystem seien x, y, z, die Componenten seiner Geschwindigkeit u, v, w. Ist ausserdem gegeben ein magnetischer Punkt mit der Masse μ und den Coordinaten a, b, c, so sind die Componenten der von demselben auf das electrische Theilchen ausgeübten Kraft gegeben durch:

1) Maxwell, A treatise on electricity and magnetism. 2. § 581. 1873. Briot, Theorie mécanique de la chaleur. Stefan l. c. u. a.

$$X = \frac{\sqrt{2}}{c}\mu e\,\frac{(z-c)v-(y-b)w}{r^3}, \qquad Y = \frac{\sqrt{2}}{c}\mu e\,\frac{(x-a)w-(z-c)u}{r^3}.$$

$$Z = \frac{\sqrt{2}}{c}\mu e\,\frac{(y-b)u-(x-a)v}{r^3}.$$

Bezeichnen wir durch P das von dem Punkte μ ausgeübte magnetische Potential, so erhalten wir die Gleichungen:

$$X = \frac{\sqrt{2}}{c}e\left\{\frac{\partial P}{\partial y}w - \frac{\partial P}{\partial z}v\right\}, \qquad Y = \frac{\sqrt{2}}{c}e\left\{\frac{\partial P}{\partial z}u - \frac{\partial P}{\partial x}w\right\},$$

$$Z = \frac{\sqrt{2}}{c}e\left\{\frac{\partial P}{\partial x}v - \frac{\partial P}{\partial y}u\right\},$$

welche in dieser Form allgemein gelten, gleichgültig ob das Potential P herrührt von einem einzelnen magnetischen Punkt oder von einer beliebigen Vertheilung magnetischer Massen. Die Differentialgleichungen, durch welche die Bewegung des electrischen Theilchens e in dem magnetischen Feld bestimmt wird, sind:

$$\varepsilon\cdot\frac{d^2x}{dt^2} = \frac{\sqrt{2}}{c}\cdot e\left\{\frac{\partial P}{\partial y}\cdot\frac{dz}{dt} - \frac{\partial P}{\partial z}\cdot\frac{dy}{dt}\right\},$$

$$\varepsilon\cdot\frac{d^2y}{dt^2} = \frac{\sqrt{2}}{c}\cdot e\left\{\frac{\partial P}{\partial z}\cdot\frac{dx}{dt} - \frac{\partial P}{\partial x}\cdot\frac{dz}{dt}\right\},$$

$$\varepsilon\cdot\frac{d^2z}{dt^2} = \frac{\sqrt{2}}{c}\cdot e\left\{\frac{\partial P}{\partial x}\cdot\frac{dy}{dt} - \frac{\partial P}{\partial y}\cdot\frac{dz}{dt}\right\}.$$

Das Integral der lebendigen Kraft ist gegeben durch:

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dy}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dz}{dt}\right)^2 = \text{Const.}$$

d. h. die Bahngeschwindigkeit des Theilchens ist eine Constante, welche im Folgenden durch σ bezeichnet werden soll.

Ist insbesondere das magnetische Feld ein homogenes, so hat das Potential die Form:

$$P = -Ax - By - Cz,$$

und die Bewegungsgleichungen werden:

$$\varepsilon\frac{d^2x}{dt^2} = \frac{\sqrt{2}}{c}\,e\left\{C\frac{dy}{dt} - B\frac{dz}{dt}\right\}, \qquad \varepsilon\frac{d^2y}{dt^2} = \frac{\sqrt{2}}{c}\,e\left\{A\frac{dz}{dt} - C\frac{dx}{dt}\right\},$$

$$\varepsilon\frac{d^2x}{dt^2} = \frac{\sqrt{2}}{c}\,e\left\{B\frac{dx}{dt} - A\frac{dy}{dt}\right\}.$$

Aus denselben folgt zunächst:

$$A\frac{d^2x}{dt^2} + B\frac{d^2y}{dt^2} + C\frac{d^2z}{dt^2} = 0, \qquad A\frac{dx}{dt} + B\frac{dy}{dt} + C\frac{dz}{dt} = \text{Const.}$$

Es ergibt sich somit, dass auch die Componente der Bahngeschwindigkeit nach der Richtung der magnetischen Kraftlinien constant ist. Bezeichnen wir die ganze Intensität des magnetischen Feldes mit I, jene constante Geschwindigkeit mit j, so haben wir die Gleichung:

$$A\frac{dx}{dt} + B\frac{dy}{dt} + C\frac{dz}{dt} = Ij;$$

und hieraus: $$Ax + By + Cz = Ijt,$$

wenn vorausgesetzt wird, dass das Theilchen e sich zur Zeit 0 im Anfangspunkt des Coordinatensystems befinde.

Versteht man unter α den Winkel, welchen ein Element der von dem Theilchen e durchlaufenen Bahn mit der Richtung der Kraftlinien einschliesst, so gilt die Gleichung:

$$\cos\alpha = \frac{j}{\sigma}.$$

Es ist also dieser Winkel α ebenfalls constant, alle Elemente der von dem Theilchen e durchlaufenen Bahn sind unter demselben Winkel gegen die Richtung der magnetischen Kraftlinien geneigt.

Bezeichnen wir mit ds ein Element dieser Bahn, welches von dem electrischen Theilchen e in der Zeit dt durchlaufen wird, so ist:

$$\frac{ds}{dt} = \sigma,$$

und daher: $$\frac{dx}{dt} = \frac{dx}{ds}\cdot\sigma, \frac{d^2x}{dt^2} = \frac{d^2x}{ds^2}\cdot\sigma^2.$$

Substituiren wir diesen Werth in den Differentialgleichungen der Bewegungen, so ergibt sich:

$$\varepsilon\sigma^2\frac{d^2x}{ds^2} = \frac{\sqrt{2}}{c}e\left\{C\frac{dy}{dt} - B\frac{dz}{dt}\right\}, \quad \varepsilon\sigma^2\frac{d^2y}{ds^2} = \frac{\sqrt{2}}{c}e\left\{A\frac{dz}{dt} - C\frac{dx}{dt}\right\},$$

$$\varepsilon\sigma^2\frac{d^2z}{ds^2} = \frac{\sqrt{2}}{c}e\left\{B\frac{dx}{dt} - A\frac{dy}{dt}\right\},$$

und hieraus:

$$\varepsilon.\sigma^3\left(\frac{dy}{ds}\cdot\frac{d^2z}{ds^2} - \frac{dz}{ds}\cdot\frac{d^2y}{ds^2}\right) = \frac{\sqrt{2}}{c}e\left\{A\sigma^2 - Ij\frac{dx}{dt}\right\},$$

$$\varepsilon.\sigma^3\left(\frac{dz}{ds}\cdot\frac{d^2x}{ds^2} - \frac{dx}{ds}\cdot\frac{d^2z}{ds^2}\right) = \frac{\sqrt{2}}{c}e\left\{B\sigma^2 - Ij\frac{dy}{dt}\right\},$$

$$\varepsilon.\sigma^3\left(\frac{dx}{ds}\cdot\frac{d^2y}{ds^2} - \frac{dy}{ds}\cdot\frac{d^2x}{ds^2}\right) = \frac{\sqrt{2}}{c}e\left\{C\sigma^2 - Ij\frac{dz}{dt}\right\}.$$

Aus diesen Gleichungen ergibt sich für den reciproken Krümmungshalbmesser der Bahncurve der Werth:

$$t = \frac{\sqrt{2}}{c} \cdot \frac{eI}{\varepsilon} \cdot \frac{w}{\sigma^2},$$

wo $w = \sqrt{\sigma^2 - j^2}$ die ebenfalls constante Componente der Bahngeschwindigkeit σ nach einer zur Richtung der Kraftlinien senkrechten Ebene bezeichnet. Der Krümmungshalbmesser der von dem Theilchen e durchlaufenen Bahn ist also constant, d. h. die Bahn selbst hat die Gestalt einer Schraubenlinie. Da aber die Elemente der Bahn alle denselben Winkel α mit der Richtung der magnetischen Kraftlinien einschliessen, so muss die Axe der Schraubenlinie der Richtung der Kraftlinien parallel sein. Die Projection der Bahncurve auf eine zur Richtung der Kraftlinien senkrechte Ebene ist ein Kreis vom Halbmesser:

$$a = \frac{\sin^2 \alpha}{t} = \frac{c}{\sqrt{2}} \frac{\varepsilon}{eI} \sigma \sin \alpha.$$

Die Höhe eines Schraubenganges ist:

$$h = \pi c \sqrt{2} \frac{\varepsilon}{eI} \sigma \cos \alpha.$$

Es ergibt sich hieraus, dass die von Hittorf beobachtete schraubenförmige Windung des electrischen Glimmlichtes unter der Wirkung magnetischer Kräfte durch die Annahme einer Ausstrahlung von mit träger Masse verbundenen electrischen Theilchen erklärt werden kann.

XIII. *Messung der vom Erdmagnetismus auf einen drehbaren linearen Stromleiter ausgeübten Kraft; von Eduard Riecke.*

(Aus den Gött. Nachr. vom 2. Febr. 1881 mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

1. Nach dem electromagnetischen Grundgesetze ist die Transversalkraft, welche ein Magnetpol μ auf ein zu der Richtung der Entfernung senkrechtes Stromelement ausübt, gegeben durch:

$$\frac{\mu i ds}{r^2}.$$

Ist der Pol μ so weit von dem Element ds entfernt, dass das von μ erzeugte magnetische Feld als ein homogenes betrachtet werden kann, so stellt μ/r^2 die Intensität dieses Feldes vor. Ist also das Element ids horizontal gerichtet, so ist die von der Verticalcomponente des Erdmagnetismus auf dasselbe ausgeübte Transversalkraft gleich $Vids$, wenn wir durch V die verticale Intensität des Erdmagnetismus bezeichnen. Es möge nun das Element ds einem längeren, geradlinigen und horizontalen Leiter angehören, welcher um eine durch seinen Anfangspunkt hindurchgehende verticale Axe drehbar ist. Bezeichnen wir die Entfernung des Elements ds von dem Anfangspunkt des Leiters durch s, so ist das von der Verticalcomponente des Erdmagnetismus auf ds ausgeübte Drehungsmoment gleich $Visds$; ist also die ganze Länge des Leiters gleich l, so ist das ganze auf denselben ausgeübte Drehungsmoment gleich:

$$\tfrac{1}{2} Vil^2.$$

2. Um das durch diesen Ausdruck bestimmte Drehungsmoment zu messen, wurde eine Kreisscheibe von Kupfer an einem Drahte von hartem Messing in ihrem Mittelpunkte so aufgehängt, dass sie in horizontaler Stellung im Gleichgewichte sich befand; die obere Fläche der Scheibe war mit Siegellack überzogen, die untere mit einer kreisrund geschliffenen Glasplatte so weit bedeckt, dass nur am Rande derselben ein Ring frei blieb. Die Scheibe war eingetaucht in ein mit Kupfervitriollösung gefülltes Gefäss; der Boden des letzteren war in der Mitte durchbohrt; durch diese Durchbohrung war eine verticale messingene Säule in das Innere des Gefässes eingeführt, auf welche eine mit der zuvor beschriebenen vollkommen gleiche Scheibe aufgeschraubt war; die nach oben gekehrte Seite derselben war mit einer Glasplatte bedeckt, sodass an ihrem Rande ein Kupferring frei blieb von genau derselben Breite wie bei der beweglichen Scheibe. Wurde nun durch den Suspensionsdraht ein galvanischer Strom in die drehbare Scheibe eingeleitet, so trat derselbe aus dem freien Rande der unteren Fläche aus und ging durch die Kupfervitriollösung hindurch in den gegenüberstehenden Rand der Standscheibe; aus diesem wird er

dann durch einen mit ihrem Träger verbundenen Draht vertical nach unten abgeleitet. In den Stromkreis war ausserdem eingeschaltet eine Tangentenbussole und ein Siemens'scher Rheostat. Die Anordnung der Verbindungen ist aus Taf. I Fig. 13 zu ersehen. Die beiden Rechtecke *STMP* und *STNQ*, welche von dem galvanischen Strome stets in entgegengesetztem Sinne umkreist werden, lagen in einer und derselben Ebene, der Ebene des magnetischen Meridians. Als Beobachtungsraum diente der eisenfreie Pavillon des physikalischen Instituts.

Die Betrachtung des durch den Strom auf der beweglichen oder der Standscheibe erzeugten Kupferniederschlags zeigte, dass derselbe sich über die ganze Fläche der Electrodenringe anscheinend gleichförmig vertheilte. Man wird also, ohne einen merklichen Fehler zu begehen, annehmen können, dass der Austritt oder Eintritt des Stromes in der ganzen Fläche der Electroden mit derselben Stromdichtigkeit sich vollzieht. Mit Hülfe dieser Annahme ergibt sich für das von der Verticalcomponente des Erdmagnetismus auf die von dem Strome i durchflossene Scheibe ausgeübte Drehungsmoment der Ausdruck:

$$\tfrac{1}{2} V i l^2 \left(1 + \frac{\delta^2}{l^2}\right),$$

wenn man durch l den mittleren Halbmesser des Electrodenringes, durch δ die halbe Breite desselben bezeichnet. Wird durch dieses Moment die Scheibe um einen Winkel φ gedreht, so hat man, wenn unter D die Directionskraft der Torsion verstanden wird:

$$D\varphi = \tfrac{1}{2} V i l^2 \left(1 + \frac{\delta^2}{l^2}\right), \qquad 2\varphi = \frac{V i l^2}{D}\left(1 + \frac{\delta^2}{l^2}\right).$$

Wird die Drehung der Scheibe mit Hülfe von Spiegel und Scala beobachtet, und ist der Scalenausschlag gleich n, die Entfernung zwischen Spiegel und Scala gleich r, so ist:

$$2\varphi = \frac{n}{r}\left(1 - \tfrac{1}{2} \cdot \frac{n^2}{r^2}\right).$$

Somit:
$$n = \frac{V i l^2 r}{D}\left(1 + \frac{\delta^2}{l^2}\right)\left(1 + \tfrac{1}{2}\frac{n^2}{r^2}\right).$$

3. Messung der horizontalen und verticalen Intensität des Erdmagnetismus.

Eine Bestimmung dieser beiden Grössen in dem magnetischen Pavillon des Instituts wurde im Jahre 1879 mit Hülfe eines transportabeln Magnetometers von Meyerstein ausgeführt. Das Trägheitsmoment desselben wurde für eine Temperatur von 0° gefunden $= 16083 . 10^4$.

Der Torsionscoëfficient war 0,01117; die Schwingungsdauer wurde immer am Anfang und Schluss einer Messung beobachtet. Bei den Ablenkungsbeobachtungen wurde der Hauptstab auf den an dem Stative befestigten Messingarmen in zwei verschiedenen Entfernungen von der Hülfsnadel sowohl östlich als westlich aufgelegt; diese Entfernungen waren für eine Temperatur von 0° gleich 450,06 und 600,07 mm. Der Torsionscoëfficient der Hülfsnadel war 0,00485; das Verhältniss von T zu M wurde berechnet nach der Formel:

$$\frac{M}{T} = \frac{r^3 (1 + \vartheta) \operatorname{tg} \varphi}{2\left(1 - \frac{k}{r^2}\right)},$$

wo:
$$k = \frac{r_1^3 \operatorname{tg} \vartheta_1 - r_2^3 \operatorname{tg} \varphi_2}{r_2^5 \operatorname{tg} \varphi_2 - r_1^5 \operatorname{tg} \varphi_1} r_1^2 r_2^2 .$$

Die an sechs verschiedenen Tagen angestellten Beobachtungen und deren Resultate sind im Folgenden zusammengestellt:

Tag der Beobacht.	t	φ_1	φ_2	k	M	T
23. Sept.	10,123 10,143	2° 19,18′	5° 28,15′	1290	$8222 . 10^3$	1,8605
24. Sept.	10,096 10,117	2° 18,43′	5° 26,25′	1520	$8221 . 10^3$	1,8703
25. Sept.	10,111 10,124	2° 18,37′	5° 25,90′	1770	$8210 . 10^3$	1,8688
26. Sept.	10,099 10,110	2° 18,53′	5° 26,67′	1130	$8224 . 10^3$	1,8702
9. Oct.	10,088 10,109	2° 18,38′	5° 26,23′	1340	$8225 . 10^3$	1,8722
10. Oct.	10,092 10,102	2° 18,70′	5° 26,83′	1550	$8236 . 10^3$	1,8705
Mittelwerthe für den 2. Oct. 1879				1340	$8223 . 10^3$	1,8705

Das Verhältniss der verticalen zur horizontalen Componente des Erdmagnetismus wurde mit Hülfe eines Erdinductors gemessen, und es wurden an drei aufeinander folgenden Beobachtungstagen die folgenden Werthe erhalten:

Tag der Beobacht.	A	B	$\frac{V}{T}$
1. Oct.	740,81	319,56	2,2735
2. Oct.	741,30	319,51	2,2754
3. Oct.	740,83	319,31	2,2754

Hier sind A und B die bei Anwendung der Vertical- und Horizontalintensität erhaltenen Scalenausschläge bei einer Entfernung von 2827 mm zwischen Spiegel und Scala. Im Mittel ergibt sich für den 2. October der Werth:

$$\frac{V}{T} = 2{,}2748,$$

woraus sich die Inclination zu 66° 16,15′, die verticale Intensität zu 4,2549 berechnet.

Die Beobachtungen des auf die electrodynamische Drehwage, wie wir die bewegliche, vom Strom durchflossene Scheibe nennen können, ausgeübten Drehungsmomentes wurden im Jahre 1880 in der zweiten Hälfte des October angestellt. Die für diese Zeit geltenden Werthe der erdmagnetischen Elemente können aus den oben angeführten mit Hülfe der bekannten jährlichen Variationen berechnet werden. Die jährliche Zunahme der horizontalen Intensität beträgt nach neueren Beobachtungen 0,0018, die jährliche Abnahme der Inclination 1′ 29″. Hiernach ergeben sich für den October des Jahres 1880 in dem magnetischen Pavillon die Werthe:

$$T = 1{,}8723; \qquad j = 66^\circ\,14{,}67'.$$

Für die Horizontalintensität liegt ausserdem für den October des Jahres 1880 eine directe Bestimmung vor, welche Hr. Dr. Schering in dem magnetischen Observatorium angestellt hat. Dieselbe ergab den Werth:

$$T_0 = 1{,}8634.$$

Andererseits ergab eine ebenfalls von Hrn. Dr. Schering angestellte Vergleichung für das Verhältniss der Intensitäten

in dem magnetischen Pavillon und dem magnetischen Observatorium den Werth 1,0056; somit ist die Horizontalintensität in dem magnetischen Pavillon gleich 1,8738 in vollkommener Uebereinstimmung mit dem oben gefundenen Werthe. Bei der Berechnung der an der Drehwage angestellten Beobachtungen können wir demnach setzen:

$$V = 4{,}253.$$

4. Directionskraft der Drehwage.

Die Directionskraft der Drehwage wurde nach dem Gauss'schen Verfahren bestimmt. Zwei cylindrische, in der Axe ausgebohrte Bleigewichte von einer Gesammtmasse von 399 705 mg waren auf den die drehbare Scheibe tragenden Suspensionsstift aufgeschoben. Nachdem bei dieser Lage derselben die Schwingungsdauer des ganzen Systems bestimmt worden war, wurden die Gewichte entfernt und auf zwei verticale Stifte aufgesetzt, welche an einem mit dem Suspensionsstifte verbundenen horizontalen Träger in gleicher Entfernung von der Mitte angebracht waren. Die Schwingungsdauer des Systems wurde von neuem bestimmt und mit Hülfe des bekannten Abstandes der Mittelpunkte der äusseren Stifte die Directionskraft berechnet, dieser letztere Abstand beträgt bei 0° 100,036 mm.

Es wurden zwei Bestimmungen der Directionskraft ausgeführt, die eine vor, die andere nach der Anstellung der electromagnetischen Messungen. Die Resultate derselben sind im Folgenden zusammengestellt.

t_i	t_a	t'_a	D
21,252 21,297	42,407	42,259	2951.10^4
21,230 21,268 21,226	42,387	42,148	2959.10^4

Hier bezeichnet t_i die Schwingungsdauer mit Gewichten in der Mitte, t_a und t'_a die Schwingungsdauern mit Gewichten aussen in zwei um 180° gegeneinander gedrehten Stellungen. Im Mittel ergibt sich:

$$D = 2955 . 10^4.$$

Bei den electromagnetischen Messungen wird diese Directionskraft infolge der Erwärmung des Suspensionsdrahtes durch den Strom eine Verminderung erleiden; die hierdurch bedingte Correction ist im Folgenden vernachlässigt, da ein Mittel zur Messung der Temperatur des Drahtes nicht vorhanden war.

5. Messung der Stromstärke.

Um die Constanz der an der Drehwage beobachteten Ablenkung zu prüfen, war es nothwendig, den Strom längere Zeit in einer und derselben Richtung geschlossen zu halten, ohne durch eine Commutation desselben in der Tangentenbussole eine Unterbrechung zu veranlassen. Die Stromstärken waren also aus einseitigen Ablenkungen der Nadel der Tangentenbussole zu bestimmen. Bezeichnet man den Winkel, welchen die Ebene der Windungen mit dem magnetischen Meridian einschliesst, durch α, einen Ausschlag, bei welchem der Nordpol der Nadel nach Osten abgelenkt wird, durch φ, einen Ausschlag nach Westen durch ψ, so gelten für die benutzte Tangentenbussole die Gleichungen:

$$\frac{i}{0{,}85725}\cos(\varphi+\alpha)\{1-0{,}02\sin^2(\varphi+\alpha)\}=T\sin\varphi,$$

$$\frac{i}{0{,}85725}\cos(\psi-\alpha)\{1-0{,}02\sin^2(\psi-\alpha)\}=T\sin\psi.$$

Aus der Beobachtung zweier, derselben Stromstärke entsprechender Werthe von φ und ψ ergibt sich:

$$\operatorname{tg}\alpha=\frac{\sin(\psi-\varphi)}{2\sin\varphi\sin\psi}.$$

Zur Bestimmung des Winkels α wurde der Strom zweier Grove'scher Elemente unter Einschaltung eines Widerstandes von 25 S.-E. durch die Tangentenbussole geleitet; es ergab sich: $\varphi=38{,}48^0$ $\psi=39{,}02^0$,
woraus: $\alpha=0{,}69^0$ westlich.

Was den Werth der Horizontalintensität für den Mittelpunkt der Tangentenbussole anbelangt, so ist zu bemerken, dass das zur Bestimmung der Horizontalintensität dienende Magnetometer in einer durch den Mittelpunkt der Bussole senkrecht zum magnetischen Meridian hindurchgehenden

Verticalebene aufgestellt war. Der Mittelpunkt des Magnets war von dem Mittelpunkte der Bussole in horizontaler Richtung um 1183 mm, in verticaler um 165 mm entfernt. Darnach ergibt sich für die Horizontalintensität im Mittelpunkte der Bussole der Werth:

$$1{,}8710 - \frac{822.10^4}{1194^3} = 1{,}8662.$$

Zur Bestimmung der Stromstärke ergaben sich somit die Formeln:

$$i = 1{,}5998 \frac{\sin \varphi}{\cos(\varphi + \alpha)} (1 + 0{,}02 \sin^2 \overline{\varphi + \alpha}),$$

$$i = 1{,}5998 \frac{\sin \psi}{\cos(\psi - \alpha)} (1 + 0{,}02 \sin^2 \overline{\psi - \alpha}),$$

6. Die Ablenkungsbeobachtungen an der Drehwage.

Die mit der Drehwage ausgeführten Versuchsreihen sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt. Die Einstellungen der Scheibe wurden durch Standbeobachtungen ermittelt; es wurde in der Regel von 5 zu 5 Minuten ein Satz von Beobachtungen gemacht, wobei die Einstellungen von 9 zu 9 Secunden notirt wurden. Da die Schwingungsdauer der Scheibe nahezu gleich 18 Secunden war, so konnte aus je zwei um 18 Secunden voneinander abstehenden Einstellungsbeobachtungen die Ruhelage der Scheibe berechnet werden, wobei für das Dämpfungsverhältniss der Werth 1,7 zu setzen war. Die Ablenkungen der Nadel der Tangentenbussole wurden mit Hülfe zweier zu ihrer Axe senkrechter Glasfäden beobachtet, welche über einem auf einer Spiegelplatte befindlichen Theilkreise sich bewegten. Diese beiden Fäden sind im Folgenden mit *o* und *w* bezeichnet. Es möge nun das Protocoll der zuerst angestellten Beobachtungsreihe in etwas ausführlicherer Weise mitgetheilt werden; zu bemerken ist noch, dass einer Bewegung der Zeiger *o* und *w* nach zunehmenden Graden eine östliche Ablenkung entspricht.

15. Oct. 1880. Der positive Strom geht von der Peripherie der Scheibe zum Centrum.

Zeit	Tangentenbuss. o	Tangentenbuss. w	Drehwage	Zeit	Tangentenbuss. o	Tangentenbuss. w	Drehwage
9h 50m —	—	—	914,0		105,0	285,0	—
55 —	105,05	285,0	914,1	10h 40m —	—	—	914,8
58 —	—	—	914,4	42 —	—	—	914,3
59 —	Strom geschlossen			44 —	Strom geschlossen		
59 33s	—	—	922,1	44 33s	—	—	922,7
— 42	—	—	920,1	— 42	—	—	920,6
— 51	—	—	919,9	— 51	—	—	921,0
10 — —	—	—	921,9	45 —	—	—	922,3
— 9	—	—	922,1	— 9	—	—	922,8
— 18	—	—	921,3	— 18	—	—	922,0
— 27	—	—	920,8	— 27	—	—	921,4
10 5 —	159,56	339,5	920,9	10 50 —	48,52	229,0	921,2
10 —	160,08	340,0	921,1	55 —	49,02	229,4	921,1
15 —	160,08	340,02	920,8	11 — —	49,05	229,47	921,3
20 —	160,07	340,02	920,9	5 —	49,05	229,45	921,3
23 —	—	—	921,0	8 —	—	—	921,3
24 —	Strom geöffnet			11 9 —	Strom geöffnet		
24 33	—	—	914,0	9 33	—	—	915,1
— 42	—	—	916,9	— 42	—	—	917,0
— 51	—	—	915,7	— 51	—	—	915,0
25 —	—	—	913,9	10 —	—	—	913,8
— 9	—	—	913,7	— 9	—	—	914,0
— 18	—	—	914,4	— 18	—	—	915,0
— 27	—	—	914,9	— 27	—	—	915,6
10 30 —	—	—	914,8	15 —	—	—	914,9
35 —	—	—	914,6	20 —	—	—	914,7
				25 —	—	—	914,9

Es ergeben sich hieraus die folgenden zusammengehörigen Ablenkungen der Tangentenbussole und der Drehwage:

Zeit	q	n	Zeit	ψ	n
10h 0m	—	6,9	10h 45m	—	6,7
5	54,52	6,5	50	56,24	6,5
10	55,03	6,7	55	55,79	6,4
15	55,04	6,4	11 0	55,74	6,6
20	55,03	6,5	5	55,75	6,6
23	—	6,6	8	—	6,6
Mittel	54,90	6,60	Mittel	55,88	6,58

Die Resultate von drei anderen in derselben Weise angestellten Beobachtungsreihen sind im Folgenden zusammengestellt.

16. Oct. 1880. Der positive Strom geht vom Centrum der Scheibe zur Peripherie.

Zeit	ψ	n	Zeit	φ	n
$11^h\ 25^m$	—	9,3	$11^h\ 55^m$	—	9,3
30	63,79	9,1	12 0	63,03	9,1
35	63,68	9,2	5	62,99	9,0
38	—	9,3	8	—	8,9
Mittel	63,73	9,22	Mittel	63,01	9,07

18. Oct. 1880. Der positive Strom geht von der Peripherie der Scheibe zum Centrum.

Zeit	ψ	n	Zeit	φ	n
$9^h\ 15^m$	—	8,8	$10^h\ 0^m$	—	9,1
20	62,90	8,5	5	62,87	9,1
25	63,29	8,6	10	62,83	9,0
30	63,37	8,8	15	62,85	9,3
35	63,39	9,0	20	62,85	9,3
40	63,40	8,7	25	62,83	9,3
43	—	8,9	28	—	9,2
Mittel	63,27	8,76	Mittel	62,85	9,19

19. Oct. 1880. Der positive Strom geht vom Centrum der Scheibe zur Peripherie.

Zeit	φ	n	Zeit	ψ	n
$9^h\ 40^m$	—	7,8	$10^h\ 15^m$	—	7,9
45	59,75	7,7	20	60,25	7,7
50	59,73	7,7	25	60,30	7,7
55	59,76	7,7	30	60,30	7,7
58	—	7,7	33	—	7,7
Mittel	59,75	7,72	Mittel	60,28	7,74

7. Die berechneten Werthe der Ablenkung.

Die Entfernung zwischen Spiegel und Scala betrug 2644,5 Scalentheile; die Ablenkungen n können demnach berechnet werden nach der Formel:

$$n = \frac{Vil^2r}{D}\left(1 + \frac{\delta^2}{l^2}\right).$$

Für den inneren Durchmesser der Kupferscheide ergab sich bei einer Temperatur von 15° der Werth 164,13 mm,

für den äusseren Durchmesser bei 13° der Werth 175,01 mm. Hiernach ist:

$$l = 84{,}78, \qquad \delta = 2{,}72.$$

Somit erhalten wir mit Rücksicht auf die früher für V und D gegebenen Werthe:

$$n = 2{,}739 \times i.$$

Hiernach ergibt sich die folgende Zusammenstellung der berechneten und beobachteten Werthe von n.

i	n ber.	n beob.	$\frac{n \text{ beob.}}{n \text{ ber.}}$	i	n ber.	n beob.	$\frac{n \text{ beob.}}{n \text{ ber.}}$
2,348	6,43	6,60	1,026	3,152	8,63	8,76	1,015
2,351	6,44	6,58	1,022	3,246	8,89	9,19	1,033
3,215	8,81	9,22	1,046	2,844	7,79	7,72	0,991
3,269	8,95	9,07	1,013	2,786	7,63	7,74	1,014

Die Differenz zwischen den beobachteten und berechneten Werthen beträgt im Mittel 0,16 Scalentheile, während ein Scalentheil einem Winkel von 39 Secunden entspricht. Mit einer Ausnahme sind die beobachteten Werthe grösser als die berechneten, und zwar im Mittel um 0,020. Eine solche Differenz würde durch eine Erwärmung des Suspensionsdrahtes um etwa 40 Grade ihre Erklärung finden.

XIV. *Ein akustischer Apparat zu Vorlesungszwecken; von Dr. H. Maschke.*

Hr. Prof. Schellbach beauftragte mich, die bisher zur Erkennung von Knoten und Bäuchen der tieferen Töne von offenen und geschlossenen Röhren üblichen Methoden so zu modificiren, dass eine objective Darstellung für einen grösseren Zuhörerkreis ermöglicht werde. Der im Folgenden beschriebene Apparat entspricht dieser Aufgabe und scheint auch in anderer Beziehung vor den früher zu ähnlichen Zwecken benutzten [1]) einige Vorzüge zu haben.

1) W. Hopkins, Pogg. Ann. **44.** p. 246. 1838.

Eine Holzleiste AA' Fig. 14 Taf. I von 1 m Länge ist horizontal auf zwei, durch je eine Messingschraube höher oder tiefer zu stellende Holzfüsse D und D' befestigt und auf der oberen Seite der Länge nach mit einer Rinne versehen. An der vorderen Seite ist eine Scala in Centimetertheilung angebracht. Auf diese Holzleiste können die zu untersuchenden Glasröhren FF' aufgesetzt und beliebig in horizontaler Richtung verschoben werden. An einem Ende der Holzleiste ist ferner eine Vorrichtung C angebracht, welche einen horizontalen Stahlstab BB' trägt und gestattet, diesen sowohl der Länge nach zu verschieben, als auch ihn nach Belieben höher und tiefer zu stellen. Der Stahlstab ragt in die mit einem verschiebbaren Ansatz zur Regulirung der Tonhöhe versehene Glasröhre hinein und trägt an dem entsprechenden Ende eine in senkrechter Ebene befindliche Membran E, welche aus einem auf einem Kreisringe ausgespannten Collodiumhäutchen besteht. Zur Anfertigung derselben[1]) braucht man nur den Rahmen mit Gummi zu bestreichen und eine noch feuchte Collodiumhaut locker darüberzulegen, indem man sie am Rande an den Rahmen andrückt. Nach einiger Zeit spannt sich das Häutchen ganz von selbst straff und liefert so eine durchsichtige, spiegelnde und sehr elastische Membran. An ihrer oberen Seite ist ein Coconfaden angeklebt, welcher am unteren Ende ein kleines Siegellacktröpfchen trägt, sodass dieses gerade bis in die Mitte herabhängt. Durch Anziehen der bei D oder D' befindlichen Schraube kann man die rechte oder linke Seite des Apparates höher stellen und dadurch bewirken, dass das Siegellacktröpfchen gerade die Membran berührt.

Um auch geschlossene Röhren untersuchen zu können, wurde ein möglichst genau passender Stempel in die Röhre von der Seite F' aus eingeführt. Derselbe trug nach F zu eine Messingplatte und war am Rande mit feinem Filz überzogen. An der hinteren Seite konnte man ihn mittelst eines eingeschraubten Holzstabes nach Belieben in der Röhre hin und her bewegen. Die Glasröhre muss durch zwei

1) Schellbach u. Boehm, Wied. Ann. 8. p. 646. Anm. 1879.

federnde Messingdrähte vor dem Herabgleiten geschützt werden.

Bringt man nun an der Seite F', oder wenn die Röhre geschlossen ist, an der Seite F durch eine geeignete Stimmgabel die Röhre zum Tönen, so geräth das Siegellacktröpfchen in Pendelschwingungen, sowie sich die Membran nicht in einem Knotenpunkte befindet. Zur Auffindung der Knoten schraubt man den Stahlstab in einer bestimmten Lage fest und schiebt auf der Holzleiste die Röhre hin und her.

Um die Oscillationen des Pendels objectiv sichtbar zu machen, stellt man vor den Apparat in der Ebene der Membran eine Lichtquelle auf und projicirt durch eine Linse die Membran auf einen Papierschirm, sodass das Siegellacktröpfchen scharf auf dem Schirm sichtbar wird. Nach einigem Probiren kann man erreichen, dass auch das durch die Membran hervorgerufene Spiegelbild des Siegellacktröpfchens auf dem Schirme erscheint.

Sowie nun die Röhre tönt, und die Membran sich nicht in einer Knotenfläche befindet, trennt sich auf dem Schirm das Bild des Siegellacktröpfchens von dessen Spiegelbild. Man muss schon ziemlich genau — etwa auf $^1/_2$ cm bei einer ungefähr 63 cm langen, 57 mm weiten Röhre, welche durch eine auf c' abgestimmte Stimmgabel zwei Knoten aufweist — den Knoten treffen, um keine Bewegung wahrzunehmen. Auch wenn die Membran sich nicht zu weit ausserhalb der tönenden Röhre befindet, pendelt das Siegellacktröpfchen.

Damit die Luftschwingungen nicht zu sehr durch die Membran gestört werden, darf dieselbe nicht zu gross sein. Bei den oben angegebenen Dimensionen der Röhre betrug der Durchmesser der Membran 27 mm, also ungefähr die Hälfte des inneren Röhrendurchmessers.

Berlin, Februar 1881.

XV. *Ob die Electricität bei Ladung isolirender Platten in deren Masse dringt; von W. Holtz.*

Da die Frage, ob und wie weit die Electricität bei Ladung isolirender Platten in deren Masse dringt, noch immer nicht als vollständig gelöst betrachtet werden kann, so möchte ich in kurzen Worten einer Erscheinung gedenken, welche sich mir zufällig bot, da dieselbe für das fragliche Eindringen wohl als ein neues Beweismittel gelten kann.

Ich hielt eine Ebonitscheibe von $1^1/_2$ mm Dicke zwischen die zugespitzten Entladungsstangen einer Influenzmaschine, weil ich sie solchergestalt laden und für einen anderweitigen Versuch benutzen wollte. Ich stellte den Versuch jedoch vorläufig nicht an, sondern legte die Scheibe geladen auf den Tisch. Nach einer viertel Minute hörte ich eine schwache Entladung und fand die Scheibe, als ich sie von neuem laden wollte, in der That durchbrochen. Ich wiederholte nun dasselbe Experiment mit einer anderen Scheibe. Auch hier entlud sich die Scheibe durch ihre Masse erst, nachdem sie längere Zeit geladen gelegen hatte. Weitere Versuche habe ich freilich nicht angestellt, weil ich nicht mehr Scheiben verderben wollte, aber ich zweifle gar nicht, dass sich ähnliche Selbstentladungen noch öfter reproduciren lassen. Wenn man nun bedenkt, dass sich die Ladung der Platte dadurch, dass sie sich selbst überlassen ist, unmöglich verstärken kann, sich vielmehr nothwendig verringern muss, so beweist der Erfolg unzweideutig, dass sich die entgegengesetzten Electricitäten einander nähern müssen.

An Glasscheiben habe ich etwas Aehnliches nie beobachtet, habe auch nie die Bemerkung gemacht, dass eine Leydener Flasche erst nach der Ladung gesprungen sei. Wohl aber führt Priestley bereits dahin gehende Erscheinungen an und meint sogar, dass eine Leydener Flasche niemals in so grosser Gefahr sei, zu zerbrechen, als einige Zeit nachher, nachdem sie geladen ist.[1]) Gerade weil Priestley's Beobachtungen aber meines Wissens bisher vereinzelt standen, schien mir die obige Wahrnehmung wohl einer kurzen Besprechung werth.

1) Priestley, Gesch. d. Electr., übers. v. Krünitz, p. 422 u. 423. 1772.

XVI. *Notiz über eine alte Taucherglocke; von E. Budde.*

In einem alten Bande: „Thomae Bartolini Acta m et philosophica hafniensia, Anno 1674, 1675, 1676“, d meinen Besitz gelangt ist, finde ich (Jahrgang 1676, einen Brief von Thomas Bartolin dem Jüngere J. L. Hannemann, betitelt de urinatoribus, und dari gende Stelle: „Singulare instrumentum invenit descrip Franziscus Kesler Wetzlariensis in secretis suis C heimii editis 1616 capite VI, quod Wasserharnisch quo tuto ambulemus in fundo maris, legamus ibidem, bamus, edamus, potemus, cantemus, sine periculo vita giori tempore, omnia peragamus, thesauros eruamus scondamus. Cuius usus utendique modus apud ipsum au legatur cap. VII et VIII. Figuram hic subjicere vo gratiam curiosorum, cuius Num. 1 designat instrumen ternam faciem, Num. 2 internam.

Folgen die Figuren.

Quanquam credere possimus ingeniosum potius esse inv quam utile.“

Die facies interna der Fig. 2 stellt ein rohes Gerü Holz und Riemen dar, mittelst dessen der Taucher si der Glocke festschnallt; die Fig. 1 ist in Fig. 15 Taf. I ve nert wiedergegeben. Mich dünkt, man sieht ihr an, da Instrument nur in der Theorie existirt hat; es gestatte Insassen vielleicht zu singen, aber schwerlich sich zu bü

Nach Poggendorff[1]) ist das älteste Buch, in den Taucherglocke Erwähnung geschieht, aus dem Jahre und zwar wird darin ein (bei Poggendorff) nicht da Opusculum de motu celerrimo von Taisnier als genannt. Die Secreta des Franz Kesler wären viel in Kopenhagen noch zu finden.

1) Poggendorff, Geschichte der Physik, p. 438. Leipzig 187

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

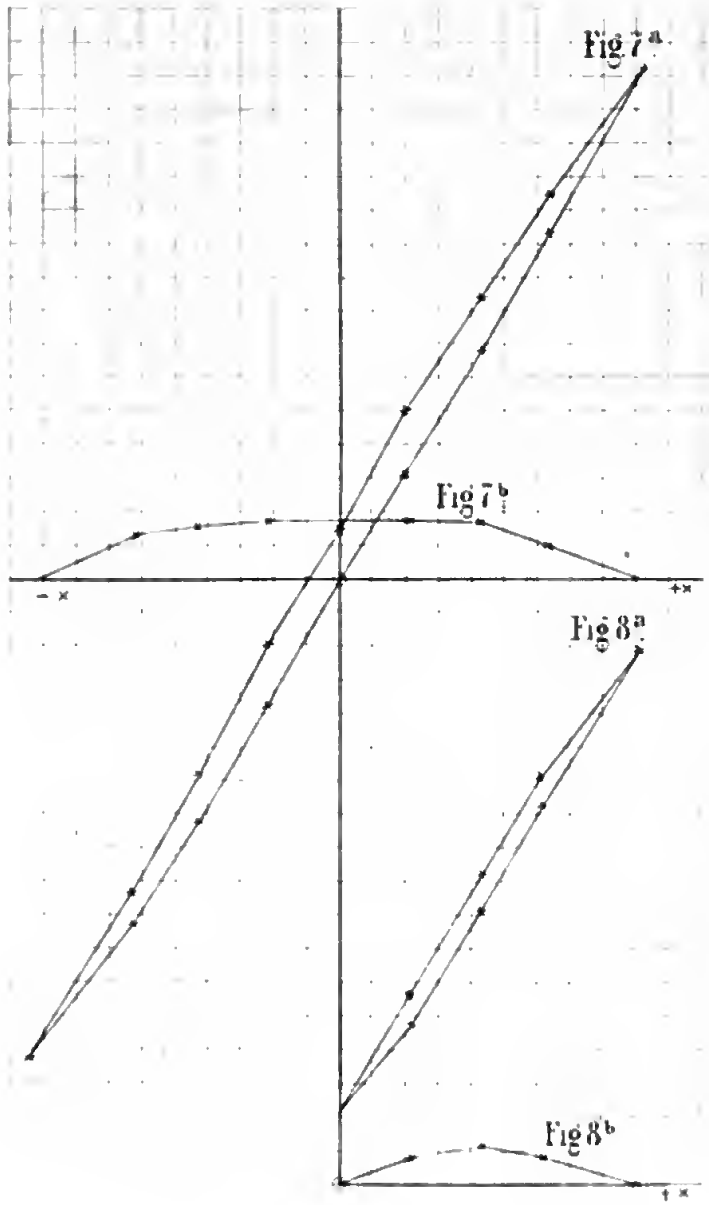


Fig 11.

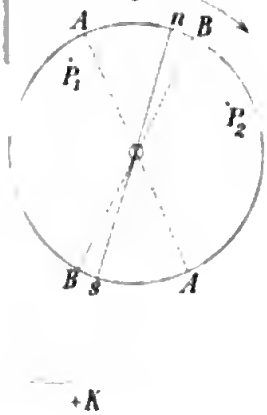


Fig 12.

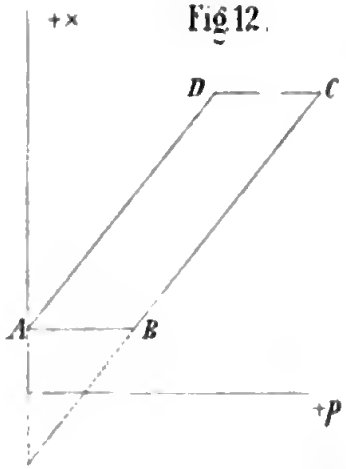


Fig 15.

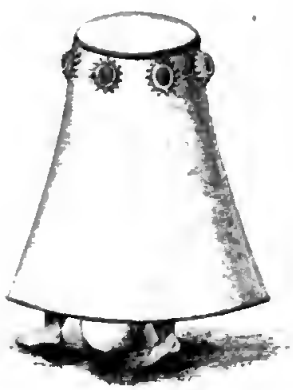


Fig 15

1881. ANNALEN № 6.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
NEUE FOLGE. BAND XIII.

I. *Bestimmung des specifischen Gewichts des destillirten Quecksilbers bei 0° und die dabei störenden Nachwirkungsdilatationen des Glases;* von *Paul Volkmann.*

(Mittheilungen aus dem math.-physikal. Institut in Königsberg. Nr. 3.)

Die genauesten bisherigen Bestimmungen des spec. Gew. des destillirten Quecksilbers rühren unstreitig von Regnault[1] her. Regnault führt drei Beobachtungen auf, die er zu verschiedenen Zeiten an verschiedenem, aber jedesmal sorgfältig destillirtem Quecksilber angestellt hat. Unter Zugrundelegung des von Pierre gefundenen Werthes des spec. Gew. des Wassers bei 0° 0,999 881 erhält er für das spec. Gew. des Quecksilbers bei 0° die Werthe:

13,59599, 13,59578, 13,59602,

Zahlen, die zwar, soweit in den meisten Fällen das spec. Gew. des Quecksilbers in Betracht kommt, übereinstimmen, die aber doch in Anbetracht der von Regnault angewandten grossen Ballons nicht unerheblich abweichen. Mag die Reinheit des Quecksilbers in den drei Fällen eine verschiedene gewesen sein, es sind bei der Regnault'schen Beobachtungsart noch zwei Fehlerquellen unberücksichtigt geblieben, deren Grösse nicht so ohne weiteres zu übersehen ist, und welche daher bei der Wichtigkeit gerade dieses spec. Gew. eine Wiederholung der Beobachtungen als wünschenswerth erscheinen lassen.

Zunächst übt das Quecksilber auf die Wände des Gefässes einen nicht unbeträchtlichen Druck aus, der das Volumen vergrössert. Ohne Berücksichtigung dieses Einflusses erhält man das spec. Gew. des Quecksilbers zu gross.

1) Regnault, Mém. de l'acad. de France. **21.** p. 158. 1847.

Sodann muss es nach neueren Erfahrungen als nicht rationell erscheinen, dass Regnault zur Befreiung von Luft den Glasballon mit Wasser und Quecksilber auskochte. Die Methode des Auskochens befreit allerdings am gründlichsten von adhärirenden Lufttheilchen, führt aber bei Glas eine andere Fehlerquelle herbei.

Es ist das Resultat einer sehr gründlichen Arbeit von Pernet[1]), dass Glas infolge jeder Erwärmung Nachwirkungsdilatationen erleidet. Durch wiederholtes oder längeres Erwärmen auf 100° wird bei Quecksilberthermometern sowohl der Nullpunkt, wie der Siedepunkt bis zu einer gewissen Grenze deprimirt. Eine solche maximale Depression des Nullpunktes, die ihren Grund in der Vergrösserung des vom Glase eingeschlossenen Volumens hat, lässt sich für jede Temperatur herstellen und ist für Temperaturen zwischen 0 und 100° proportional dem Quadrate der Temperatur. Diese Depressionen nehmen mit der Zeit dann wieder ab. Die Nachwirkungsdilatationen eines Thermometergefässes, herrührend von einer Erwärmung auf 100°, hören erst nach sechs Monaten auf, herrührend von der Verfertigung und Füllung des Thermometers, erst nach Jahren; sie sind am Anfang besonders kräftig.

Regnault scheint zuerst die Wägungen mit Quecksilber ausgeführt zu haben und dann mit Wasser; es wurde also der Ballon zuerst einer Temperatur von 350°, dann von 100° ausgesetzt. Geschahen diese Operationen bald aufeinander, so wird bei dieser Reihenfolge das Verhalten des Glases die Resultate allerdings weniger beeinflussen, als etwa in der umgekehrten Aufeinanderfolge. Unsicher werden nichtsdestoweniger die Resultate bleiben, kommt es doch schon auf die Länge der Zeit an, die seit der Verfertigung der Ballons verstrichen ist!

Regnault wandte zu seinen Beobachtungen einen Glasballon an, der ca. 300 ccm fasste und in ein Rohr von 2 mm Durchmesser, mit einer Marke versehen, endigte. Die Füllung

1) Pernet, Ueber die Nullpunktsdepressionen der Normalthermometer. Inaug.-Dissert. Breslau 1875.

und Reinigung eines derartigen Ballons wird stets mit Schwierigkeiten verknüpft sein. Statt einer Marke empfiehlt sich ferner eine Theilung; eine genaue Calibrirung des getheilten Rohres mit Quecksilber wird aber nicht möglich sein, wenn der Ballon nur in ein Rohr endigt. Aus diesen Gründen liess ich von Hrn. W. Haak in Neuhaus in Thüringen Glasballons (Pyknometer) verfertigen, die in zwei Röhren von je 1 mm Durchmesser (eine in der Mitte, eine an der Seite) auslaufen; das seitliche Rohr erweitert sich oben zu einem Rohr von 1 cm Querschnitt. Beide Röhren sind durch Glasstöpsel verschliessbar.

Die Calibrirung der Röhren wurde nach der Methode ausgeführt, welche F. E. Neumann für Quecksilberthermometer ersonnen hat. Ich führe als Beispiel eine solche Calibrirung an:

0	60,75	48,8	40,0	29,85	—	—
10	60,7	48,7	39,9	29,8	20,15	—
20	—	48,6	39,85	29,6	20,1	10,95
30	—	—	39,75	29,5	20,0	10,9

Die Zahlen rechts vom Strich bedeuten die abgelesenen Fadenlängen, die von 10 zu 10 Theilstrichen verschoben wurden, die Zahlen links vom Strich den Theilstrich, an dem sich das eine Ende der in derselben Horizontalreihe stehenden Fäden befand. Beziehen wir alle Correctionen auf das Volumen zwischen dem 30. und 70. Theilstrich, so ist an den abgelesenen Stand der Kuppe die Correction zu bringen:

Zwischen	(0. 10)	(10. 20.)	(20. 30.)	(30. 40.)
	−0,08	−0,18	−0,27	−0,31
	(40. 50.)	(50. 60.)	(60. 70.)	
	−0,26	−0,27	−0,27	

Durch wiederholtes Auswägen von Quecksilberfäden in Verbindung mit der Calibrirung wurde dann der Volumeninhalt der Röhren bestimmt.

Eine besondere Sorgfalt war auf die Destillation des Wassers und Quecksilbers verwandt. Der Apparat zum Wasserdestilliren bestand in einer Glasretorte, die in ein gläsernes Schlangenrohr zum Kühlen eingeschliffen war, sodass also nur Glas in Berührung mit Wasser und Dampf

kam. Zur Destillation wurde käufliches destillirtes Wasser verwandt und überdies jedesmal das in der ersten Viertelstunde destillirte Wasser nicht aufgefangen. Das Quecksilber wurde nach dem von Weinhold[1]) angegebenen vorzüglichen Verfahren im luftleeren Raum destillirt und in drei vollgefüllten wohlverschlossenen Glasgefässen aufbewahrt.

Ich komme nun dazu, anzugeben, wie ich die beiden oben erwähnten Fehlerquellen zu vermeiden suchte. Der Druck, den das Quecksilber auf die Wände des Ballons ausübte, und der zur Vergrösserung des Volumens beitrug, wurde nach Angabe des Hrn. Prof. Voigt dadurch bestimmt, dass das ganze Pyknometer, soweit es innen mit Quecksilber gefüllt war, in Quecksilber getaucht wurde; dann wurde der innere Druck gerade durch den äusseren aufgehoben. Die mit Quecksilber gefüllten Pyknometer sind nun empfindliche Thermometer, es entspricht bei den angegebenen Dimensionen der Pyknometer die Länge von 50 mm einem Grad Celsius. Ich liess daher die Pyknometer längere Zeit in Quecksilber stehen, bis ein völliger Ausgleich der Temperaturen zwischen dem äusseren und inneren Quecksilber stattgefunden hatte. Dann wurde der innere Stand der Quecksilbersäulen mit Hülfe eines in das Rohr eingeführten Capillarrohres regulirt. Es wurden nun, so schnell es anging, die Pyknometer aus dem Quecksilberbade herausgehoben und wieder hineingestellt, nachdem jedesmal der Stand der Quecksilberkuppen notirt war. Von den wiederholt angestellten Beobachtungen wurden nur die für die Berechnung verwandt, welche vor dem Herausheben aus dem Quecksilberbade und nach dem Wiedereintauchen in dasselbe nahezu denselben Stand der Kuppen ergaben. Während der meisten Beobachtungen zeigte sich eine sofortige Temperaturerhöhung, hervorgerufen durch die Körperwärme des Beobachters.

Als Beispiel führe ich eine Beobachtung an dem Pyknometer *B* an. Es tauchte links bis zum 50., rechts bis zum 45. Theilstrich ein. Es war der Stand der Kuppen:

---

1) Weinhold, Carl. Repert. **9.** p. 69. 1873, und **15.** p. 1. 1879

vor dem Herausheben . .	72,2	68,1
nach dem Herausheben . .	70,7	65,4
nach dem Wiedereintauchen	72,2	68,5.

Die Volumenvergrösserung durch den Druck beträgt also, wenn das Pyknometer *B* bis zu den Theilstrichen (50. 45) gefüllt ist, $1,5 + 2,9 = 4,4$ Theilstriche. Auch das Wasser übt auf die Wände des Pyknometers einen Druck aus, und zwar ist dieser $^1/_{13,6}$ des Quecksilberdruckes. Wir haben daher, um das Volumen des Pyknometers voll Quecksilber auf das voll Wasser zu beziehen, noch 0,3 in Abzug zu bringen.

In dieser Weise wurden bei den drei Pyknometern, mit denen ich meine Beobachtungen anstellen wollte, folgende Volumenvergrösserungen durch den Druck beobachtet:

Pyknometer *A* tauchte bis zu den Theilstrichen (42. 35) ein. Die Volumenvergrösserung betrug:

2,8 2,7 3,0 2,9 Mittel 2,85.

Die Correction ist also 2,6.

Pyknometer *B* tauchte bis zu den Theilstrichen (50. 45) ein. Die Volumenvergrösserung betrug:

4,2 4,3 4,2 4,4 4,1 Mittel 4,24.

Die Correction ist also 3,9.

Pyknometer *C* tauchte bis zu den Theilstrichen (30. 30) ein. Die Volumenvergrösserung betrug:

4,4 4,2 4,1 4,5 4,2 Mittel 4,28.

Die Correction ist also 4,0.

Diese Bestimmungen wurden nach den beiden ersten Wägungen der Pyknometer mit Wasser und Quecksilber ausgeführt. Es wurde bei allen späteren Beobachtungen dafür gesorgt, dass die Pyknometer bei 0^0 soweit gefüllt waren, als sie bei den eben angeführten Bestimmungen in Quecksilber tauchten. Für die beiden ersten Beobachtungen blieb nichts anderes übrig, als den Druck entsprechend der verschiedenen Höhe des Quecksilbers in den Röhren in Rechnung zu ziehen.

Die zweite angedeutete Fehlerquelle, bestehend in den Nachwirkungsdilatationen des Glases, suchte ich durch mir zweckmässig erscheinende Behandlung der Pyknometer zu

vermeiden. Nach Reinigung durch Ausspülen mit Salpetersäure, Wasser und zuletzt mit absolutem Alkohol wurde durch die Pyknometer so lange Luft hindurchgesogen, bis jede Spur von Feuchtigkeit im Inneren der Ballons verschwand, überhaupt kein Alkoholgeschmack mehr wahrzunehmen war. Bei dem wiederholten Trocknen wurde jede höhere Erwärmung vermieden. Das Füllen mit Quecksilber und Wasser geschah unter der Luftpumpe. Das Pyknometer wurde auf den Teller einer Luftpumpe unter eine Glasglocke gesetzt, welche oben eine Oeffnung hatte. In diese Oeffnung wurde luftdicht ein Capillarrohr gekittet, welches mit dem einen Ende in den erweiterten Cylinder des seitlichen Rohres des Pyknometers ragte, mit dem anderen in die einzufüllende Flüssigkeit. Zunächst wurde das äussere freie Ende des Capillarrohres zugeschmolzen und die Luft durch eine gute Hahnluftpumpe soweit als möglich entfernt, dann das zugeschmolzene Ende des Capillarrohrs abgebrochen. Das Wasser wurde jedesmal kurz vor der Füllung ausgekocht.

Die gefüllten Pyknometer standen eine Nacht über in schmelzendem Schnee. Mit einer Lupe wurde den nächsten Morgen der Stand der Kuppen in beiden Röhren bis auf 0,1 mm genau abgelesen. Die Temperatur des Zimmers, in dem die Pyknometer in Schnee standen, und in dem sich auch die Wagen befanden, wurde möglichst niedrig gehalten, um bald nach der Ablesung des Standes der Kuppen bei 0° die Wägungen ausführen zu können. Zur Verfügung standen mir zwei Wagen, von denen die eine bei 3 kg Belastung auf jeder Schale noch 3 mg, die andere bei 300 g noch 0,5 mg zu wägen gestattete.

Die Gewichte bis 50 g waren auf einer kleineren Wage sorgfältig tarirt, die grösseren von 100 g aufwärts wiederholentlich auf den beiden eben erwähnten Wagen. Vor jeder Wägung wurden die Gewichte mit weichem reinen Leder abgewischt, da sich gezeigt hatte, dass trotz guter Aufbewahrung Staubtheile sonst das Gewicht vermehrten. Alle Wägungen wurden nach der Tarirmethode ausgeführt.

Ich komme nun zur Mittheilung meiner Beobachtungen, und zwar gebe ich zuerst die den drei angewandten Pykno-

metern *A B C* gehörenden Constanten an. Die Gewichte der trocknen Pyknometer wurden wiederholt bestimmt; dabei wurde wie bei allen Wägungen der auf 0° reducirte Barometerstand *b*, sowie die Lufttemperatur *t* beobachtet. Es wogen in Grammen bis auf 0,2 mg genau:

A			*B*		
74,6873	$b = 777{,}2$ mm	$t = 11{,}1°$	63,6262	$b = 773{,}4$ mm	$t = 8{,}6°$
74,6871	774,0	7,8	63,6261	774,0	7,9

C

72,4923 $b = 760{,}6$ mm $t = 4{,}5°$.

Es betrug der Rauminhalt eines Theilintervalles der getheilten Röhren in Cubikmillimetern bei:

A		*B*		*C*	
seitl. R.	Mittelr.	seitl. R.	Mittelr.	seitl. R.	Mittelr.
0,855	0,913	0,970	0,861	0,960	0,832

Die Wägungen der Pyknometer mit Wasser ergaben folgende Werthe in Grammen bis auf 0,5 mg genau. Der Stand der Wasserkuppen bei 0° ist bereits auf Grund der Calibrirungen der Röhren reducirt angegeben:

	b	*t*	Stand d. Kuppen s. R.	m. R.
26. Januar				
A 322,3210	762,3	6,2	49,2	41,7
B 293,8031	762,3	6,1	54,0	52,2
C 348,8759	762,3	6,2	46,2	47,6
7. Februar				
A 322,3077	757,8	6,2	43,2	35,4
B 293,7940	756,3	6,5	51,2	49,0
C 348,8466	755,6	6,5	29,5	35,1
10. Februar				
A 322,3142	745,9	7,8	43,6	37,9
B 293,7979	745,8	8,0	49,0	46,0
13. Februar				
A 322,3009	753,1	7,1	39,2	32,7
B 293,7906	753,5	7,4	49,7	46,9
16. Februar				
A 322,3118	765,1	7,3	39,1	40,6
B 293,7822	765,1	7,3	45,4	42,9
17. Februar				
A 322,3096	768,5	8,3	43,6	37,7
B 293,7796	768,4	8,7	47,0	42,2
20. Februar				
A 322,2907	777,1	6,1	38,0	32,1
B 293,7801	777,0	6,5	48,9	46,2
22. Februar				
A 322,3006	775,5	4,7	44,0	40,3
B 293,7867	775,7	5,1	51,4	50,7

Die Wägungen der Pyknometer mit Quecksilber ergaben folgende Werthe in Grammen bis auf 3 mg genau:

	b	t	Stand d. Kuppen s. R.	m. R.
28. Januar				
A 3445,741	753,7	5,5	50,0	42,7
B 3197,032	753,5	5,5	55,5	49,7
C 3834,905	753,9	5,3	45,9	45,3
8. Februar				
A 3445,498	754,6	5,8	41,4	35,0
B 3196,769	755,5	6,2	45,3	43,6
C 3834,495	753,8	6,2	31,0	31,9
9. Februar				
A 3445,453	743,7	7,3	39,2	33,0
B 3196,849	743,4	7,3	48,3	46,1
14. Februar				
A 3445,474	757,0	7,3	41,7	34,8
B 3196,670	757,0	7,5	43,8	38,6
15. Februar				
A 3445,474	759,9	5,9	41,5	34,6
B 3196,670	759,7	5,5	43,1	38,9
21. Februar				
A 3445,413	776,0	6,0	37,8	32,3
B 3196,705	775,8	6,5	44,8	40,4

Die grosse Anzahl der angestellten Beobachtungen war, abgesehen von der genauen Bestimmung des spec. Gew. des Quecksilbers, lediglich auch dem Studium der Nachwirkungsdilatationen des Glases gewidmet. Der Bestimmung des spec. Gew. wegen wurden mit Ausnahme von den ersten Beobachtungen vom 26. und 28. Januar die Pyknometer in aufeinanderfolgenden Tagen mit Wasser, dann mit Quecksilber, dann wieder mit Wasser gewogen. Die Beobachtungen mit dem Pyknometer *C* mussten eingestellt werden, da ein Sprung im Glase dasselbe unbrauchbar machte.

Von den beobachteten Gewichten der Pyknometer mit Wasser und Quecksilber wurden nun die für die beobachteten Barometerstände und Temperaturen berechneten Gewichte der Pyknometer in Abzug gebracht und das Gewicht des Wassers und des Quecksilbers auf den leeren Raum reducirt. Dabei wurde das spec. Gew. des Glases zu 2,6 angenommen, das spec. Gew. des Messings der Gewichte wurde zu 8,422 bestimmt. Streng genommen hätte für diese Reductionen auch der Feuchtigkeitsgehalt der Luft beobachtet werden müssen; es reicht jedoch zu dem vorliegenden Zweck vollkommen aus, die Luft zu $^2/_3$ mit Wasserdampf gesättigt anzunehmen, was bei den in Betracht kommenden niedrigen Temperaturen höchstens um einige Zehntel Millimeter den Druck unsicher macht. Es wurden schliesslich die Gewichte des Wassers und Quecksilbers im leeren Raume bis zu einem gewissen

Theilstrich berechnet, nachdem die früher angegebene Correction wegen der Vergrösserung des Volumens der Pyknometer durch den Druck des Quecksilbers angebracht war.

Erwähnen will ich noch eine kleine Correction, welche durch den verschiedenen Abschluss des Wassers und Quecksilbers bedingt ist. Das Wasser wird durch eine concave, das Quecksilber durch eine convexe Oberfläche begrenzt. Beide Oberflächen können bei der Kleinheit des Röhrendurchmessers $2r = 1$ mm als Theile einer Kugel angesehen werden. Nun lassen sich alle Messungen am genauesten an der Kuppe selbst ausführen; eine einfache geometrische Betrachtung ergibt, dass dafür eine ebene Begrenzung:

bei Wasser in dem Abstand $0{,}182\,r$ von der Kuppe,
„ Quecksilber in dem „ $0{,}246\,r$ „ „ „

substituirt werden kann. Es wurden dementsprechend von dem aufgeführten Stand der Kuppen bei Wasser noch 0,1 Theilstrich addirt, bei Quecksilber 0,1 Theilstrich subtrahirt, Für Quecksilber ist bei dieser Berechnung der Randwinkel zu 45° angenommen.

Die Gewichte des Wassers und Quecksilbers im luftleeren Raume, die bei 0° das Pyknometer bis zu einem bestimmten Theilstrich erfüllen, ergeben sich aus der Berechnung nun folgendermassen.

Pyknometer *A*.

Der Stand ist auf die Theilstriche (40.35) reducirt.

Wasser.		Quecksilber.	
26. Januar	247,8959	28. Januar	3370,619
7. Februar	247,8918	8. Februar	3370,574
10. „	247,8890	9. „	3370,582
13. „	247,8877	14. „	3370,548
16. „	247,8964	15. „	3370,551
17. „	247,8932		
20. „	247,8901	21. „	3370,559
22. „	247,8883		

Pyknometer *B*.

Der Stand ist auf die Theilstriche (45.45) reducirt.

Wasser.		Quecksilber.	
26. Januar	230,4188	28. Januar	3132,984

Wasser.		Quecksilber.	
7. Februar	230,4125	8. Februar	3132,928
10. „	230,4156	9. „	3132,944
13. „	230,4102	14. „	3132,908
16. „	230,4140	15. „	3132,914
17. „	230,4103		
20. „	230,4109	21. „	3132,906
22. „	230,4119		

Pyknometer *C.*

Der Stand ist auf die Theilstriche (30.30) reducirt.

Wasser.		Quecksilber.	
26. Januar	276,6615	28. Januar	3761,762
7. Februar	276,6554	8. Februar	3761,708

Ich will gleich vorweg bemerken, dass die Bestimmung des spec. Gew. des Quecksilbers im Verlauf der Beobachtungen keine Aenderung des Quecksilbers etwa durch Oxydation ergeben hat, wie sich später herausstellen wird. Es lassen sich daher Bemerkungen über die Nachwirkungsdilatationen des Glases ebenso gut wie aus den Beobachtungen mit Wasser aus denen mit Quecksilber ziehen; ja die letzteren scheinen sogar geeigneter dazu. Die Wägungen mit Quecksilber konnten an und für sich mit grösserer Genauigkeit ausgeführt werden, sodann aber sind hier die Correctionen wegen der Dichtigkeit der Luft weniger unsicher als bei Wasser. Ich möchte daher auch die letzte angegebene Ziffer bei den Gewichten des Wassers für gänz unsicher halten.

Aus den aufgeführten Beobachtungen ergeben sich nun zwei Arten von Nachwirkungsdilatationen, die eine herrührend von der bedeutenden Erwärmung bei der Herstellung der Ballons — die Pyknometer waren Anfang Januar angefertigt worden; die andere herrührend von dem längeren Druck des Quecksilbers auf die Glaswände. Vermöge der ersten schon aus der Thermometrie her bekannten Nachwirkungsdilatationen wurden die Volumina der Pyknometer während der Zeit der Beobachtungen vom 26. Jan. bis 22. Febr. kleiner, und zwar im Durchschnitt um 6 cmm. Vermöge der anderen Nachwirkungsdilatationen, herrührend von

dem längeren Gefülltsein der Ballons mit Quecksilber, wurden die Volumina der Pyknometer vergrössert (siehe die Beobachtungen vom 8., 9, und 14., 15. Febr.). Diese Vergrösserung ist für das etwas dünnwandigere Pyknometer *B* noch bei den auf die Quecksilberwägung den nächsten Tag nachfolgende Wasserwägung wahrnehmbar, und zwar im höheren Grade, wenn die Pyknometer $1^1/_2$ Tag mit Quecksilber gefüllt standen (8., 9. und 14., 15. Febr.), als wenn es nur $^1/_2$ Tag der Fall war (21. Febr.). — Auffallend ist die Wägung des Pyknometers *A* mit Wasser am 16. Febr. Während vom 26. Jan. bis 13. Febr. und vom 16.—22. Febr. das Volumen von *A* trotz dazwischenliegender Quecksilberwägungen fortgesetzt kleiner wurde, findet sich dasselbe nach den Quecksilberwägungen am 14. und 15. Febr. bedeutend vergrössert (mehr als das Volumen von *B*).

Ich will noch erwähnen, dass in der Zeit vom 10. bis 13. und 16. bis 17. Febr. das Wasser in den Pyknometern blieb, es wurde nur für den Fall etwaiger Verdunstung etwas ausgekochtes Wasser hinzugefügt; einer Luftabsorption war theils durch die Röhren von 1 mm Durchmesser, theils durch den guten Verschluss der eingeschliffenen Glasstöpsel vorgebeugt. Ebenso blieben die Pyknometer den 8., 9. und 14., 15. Febr. mit Quecksilber gefüllt. Für die Beobachtungen vom 9. Febr. wurde wieder Quecksilber zugefügt, für die Beobachtungen vom 15. Febr. nicht, sodass sich hier schon aus der Differenz des an beiden Tagen abgelesenen Quecksilberstandes in den Röhren die Volumenvergrösserung ergab; das Gewicht wurde von neuem bestimmt, und wie aus den mitgetheilten Beobachtungen hervorgeht, als dasselbe befunden.

Ich komme nun zu der Berechnung des spec. Gew. des Quecksilbers. Es wird nach dem Bisherigen gerechtfertigt erscheinen, dass in den Fällen, in welchem die Nachwirkungsdilatationen des Glases durch Druck noch bei dem Gewicht des Wassers wahrnehmbar ist, also bei den Beobachtungen mit Pyknometer *B*, dieses Gewicht der Berechnung zn Grunde gelegt wurde. Bei dem Pyknometer *A* wird als Gewicht des Wassers der mittlere Werth der Wasser-

wägungen genommen werden müssen, die vor und nach den Quecksilberwägungen ausgeführt wurden.

Als Dichtigkeit des Wassers für 0° habe ich den von Pierre beobachteten Werth 0,999 881 zu Grunde gelegt, schon um mit den Regnault'schen Beobachtungen vergleichbare Resultate zu haben. Regnault[1]) führt nebenbei eine Prüfung dieses Werthes an. Er findet in einem Ballon das Gewicht des Wassers:

bei 0° 9879,999 g, bei 4° 9882,152 g

und setzt den Ausdehnungscoëfficienten des Ballons 0,000 023 5. Bei der Bestimmung dieses Werthes hat Regnault den von ihm gefundenen Werth des Ausdehnungscoëfficienten des Quecksilbers für 100° 0,018 153 benutzt. Neuere Nachrechnungen der Regnault'schen Beobachtungen über die absolute Ausdehnung des Quecksilbers finden ihn bekanntlich grösser. Wüllner erhält aus seinen Rechnungen 0,018 253. Der Ausdehnungscoëfficient des Ballons wird dann 0,000 024 5. Die Dichtigkeit des Wassers bei 0° ergibt sich daraus zu 0,999 880, ein Werth, der mit dem von Pierre erhaltenen fast ganz genau übereinstimmt.

Auf diese Weise habe ich für das spec. Gew. des destillirten Quecksilbers bei 0° folgende Werthe erhalten:

A	*B*	*C*
13,59530	13,59530	13,59537
13,59544	13,59529	13,59544
13,59523	13,59526	
13,59542	13,59536	

Dass die bei den Pyknometern *A* und *C* erhaltenen Werthe grösser sind als bei *B*, geht schon aus der angegebenen Berechnungsweise des spec. Gew. hervor; den bei *B* gefundenen Zahlen dürfte die meiste Zuverlässigkeit beigelegt werden.

Das Ergebniss dieser Untersuchung ist:

Sämmtliche von mir gefundenen Zahlenwerthe sind kleiner als die von Regnault angeführten. Zu einem Theil rührt diese Abweichung von der Berücksichtigung der sofor-

1) Regnault, Mém. de l'acad. de France. **21.** p. 156. 1847.

tigen Volumenvermehrung durch den Druck des Quecksilbers auf die Wände des Pyknometers her. Vernachlässigen wir diesen Einfluss z. B. bei dem Pyknometer B, so wäre das Gewicht des Quecksilbers noch um 0,05 g zu vermehren, das spec. Gew. wäre 13,5955. Zum anderen Theil wird diese Abweichung durch die Füllungsmethode der Ballons zu erklären sein, ich denke dabei an die hohe Temperatur, der dieselben beim Auskochen mit Quecksilber ausgesetzt werden mussten, wodurch auch eine Volumenvermehrung eintrat, die den Werth des spec. Gew. vergrösserte.

Die Nachwirkungsdilatationen des Glases, herrührend von der Verfertigung der Pyknometer — sie würden bei älteren Pyknometern ganz in Wegfall kommen — machen die erhaltenen Werthe des spec. Gew. des Quecksilbers weniger unsicher, als die herrührend von dem längeren Druck des in den Pyknometern befindlichen Quecksilbers. Es würden sich auch diese abschwächen lassen, indem man den Ballon in einem Quecksilberbade die Temperatur 0° annehmen lässt und ihn erst zu der Wägung daraus entfernt. Dadurch würden die Beobachtungen noch umständlicher werden, als sie es ohnehin sind. Es wird im allgemeinen um so schwerer sein, einen Körper durch schmelzenden Schnee auf 0° zu bringen, je grösser er ist; es liesse sich dieses erst nach längerer Zeit und auch dann nicht einmal mit genügender Sicherheit erreichen. Es müsste ferner nach dem Herausheben der Pyknometer aus dem Quecksilberbade das an der äusseren Oberfläche des Ballons haftende Quecksilber entfernt werden, was sich durch einfaches Abwischen nicht erreichen lässt; dazu kommt, dass die Handhabung der mit Quecksilber gefüllten zerbrechlichen Pyknometer immerhin gefährlich ist.

Machen auch die Nachwirkungsdilatationen durch Druck meine Zahlenwerthe unsicher, so ist doch zu bemerken, dass die dadurch veranlasste Volumenvermehrung gegenüber der herrührend von dem sofortigen Druck, wie sie bestimmt wurde, klein sein wird. Nach allem diesen können wir das spec. Gew. des destillirten Quecksilbers bei 0° zu *13,5953* setzen, worin die letzte Stelle höchstens noch um eine Ein-

heit zweifelhaft ist. Eine so genaue Kenntniss dieses Zahlenwerthes dürfte aber bis jetzt bei allen vorkommenden Anwendungen ausreichen; zudem ist auch die Dichtigkeit des Wassers bei 0° nicht so weit bekannt, als dass eine genauere Angabe des Zahlenwerthes Sinn hätte.

Königsberg i. Pr., Math.-phys. Inst., Februar 1881.

II. *Untersuchungen über die Schallstärke;* *von A. Oberbeck.*

(Vorgetragen in der naturforsch. Ges. zu Halle a. S., am 30. Oct. 1880 und am 19. Febr. 1881).

Im Jahre 1846 hat sich Wilhelm Weber[1]) mit der Aufgabe beschäftigt, die Schallstärke mit Hülfe electrischer Ströme zu messen. Durch die Transversalschwingungen eines magnetisirten Stahlstabes erregte derselbe in passend gelegenen Drahtspiralen alternirende Ströme, deren Intensität durch das Electrodynamometer gemessen werden konnte. Bei der Mittheilung dieser Versuche spricht er die Hoffnung aus, dass „die messbaren Wirkungen dieser electrischen Schwingungen benutzt werden können, um auf die Schallschwingungen, von denen sie herrühren, rückwärts zu schliessen und dadurch für manche akustische Untersuchungen eine neue Bahn zu eröffnen, für welche es uns gänzlich noch an geeigneten Mitteln gebricht, die Intensität der Schallschwingungen zu messen."

Die von Weber benutzte, specielle Form des Versuchs lässt sich wohl schwerlich so modificiren, dass man die Intensität der in der Luft sich ausbreitenden Schallwellen bestimmen kann. Der Grundgedanke aber, durch Schallschwingungen electrische Ströme zu erregen, welche als Maass der ersteren dienen können, schien mir ein so glücklicher, dass ich versucht habe, denselben in anderer Weise zu realisiren.

1) W. Weber, Abhandl. über electrodyn. Maassbestimmungen. 1. p. 297—300.

Ich habe mich dabei des Mikrophons bedient und werde in der vorliegenden Abhandlung zeigen, dass sich dasselbe als Messinstrument für die Schallstärke benutzen lässt.

Der Grundgedanke der benutzten Methode ist in § 1 auseinandergesetzt. Bei Anwendung derselben sind eine Reihe besonderer Umstände zu beachten, welche § 2 und 3 besprochen werden. Nach einigen allgemeinen Angaben über die Leistungsfähigkeit der Methode (§ 4) und einer kurzen Erörterung (§ 5) der Hauptfragen, welche man bei der Messung der Schallstärke ins Auge zu fassen hat, theile ich die von mir angestellten quantitativen Versuche mit, bei welchen als Schallquellen der Knall bei dem Zusammenstoss fester Körper (§ 6) und die Töne einer Lippenpfeife (§ 7) dienten.

§ 1. Das Mikrophon kann als ein Resonator definirt werden, durch dessen Schwingungen der Widerstand zweier leicht gegeneinander gedrückter Contacte (gewöhnlich aus Kohle bestehend) periodische Aenderungen erleidet. Befindet sich das Mikrophon in einem geschlossenen Stromkreise, so erfährt die Stärke des galvanischen Stromes bei Erregung des Mikrophons durch Schall entsprechende, periodische Veränderungen. Mit Hülfe eines Electrodynamometers könnte man dieselben messend verfolgen. Aus Mangel eines geeigneten, genügend empfindlichen Electrodynamometers habe ich derartige Versuche nicht angestellt. Doch hoffe ich, dass das vor kurzem nach Angaben von Frölich construirte Electrodynamometer[1]) hierfür wohl geeignet sein wird, und gedenke ich, sobald dasselbe in meinen Händen ist, Versuche nach dieser Richtung anzustellen.

Die von mir bisher benutzte Methode beruht darauf, dass man mit Hülfe des durch Schall erregten Mikrophons auch solche electrische Ströme erzeugen kann, welche ihre Richtung nicht periodisch wechseln, sodass man dieselben mit einem Galvanometer beobachten kann. Eine eingehendere Betrachtung des Vorganges an der Contactstelle führt zu dem Gedanken, dass die Vermehrungen und Verminde-

1) Frölich, Electrotechn. Zeitschr. Heft 1. p. 14—15. 1881.

rungen des Widerstandes während der Erregung durch Schwingungen nicht immer von gleicher Grösse sind, dass vielmehr erstere grösser sein können als letztere, sodass der mittlere Widerstand der Contactstelle während der Schwingungen zunimmt.

Diese Thatsache hat schon Hughes[1]) beobachtet. Er gibt an, dass ein in den Stromkreis des Mikrophons eingeschaltetes Galvanometer, welches zunächst eine constante Ablenkung zeigt, bei Erregung des Mikrophons durch Schall eine Veränderung der Ablenkung erfährt. Für die Uebertragung von Worten mit Hülfe des Mikrophons an ein Telephon soll nach seiner Angabe die erwähnte Erscheinung nachtheilig sein, sodass er dieselbe durch Vermehrung des Drucks der Contacte gegeneinander verhinderte. Ist derselbe zu klein, so müssen, wie Hughes annimmt, Schwingungen von grösserer Intensität die Contacte auf kurze Zeit wirklich voneinander trennen und dadurch die beobachtete Vergrösserung des Widerstandes hervorbringen. Bei sehr heftigen Schwingungen mögen solche Unterbrechungen der Leitung vorkommen. Man kann sich indess von dem ganzen Vorgange eine etwas andere Vorstellung bilden, welche die Vergrösserung des mittleren Widerstandes auch ohne eine solche Annahme erklärt.

Da ich zu meinen Versuchen hauptsächlich ein kleines, nach der Angabe von Lüdtge construirte Mikrophon benutzt habe, so will ich meiner Erörterung die bei diesem Instrumente getroffene, sehr einfache Einrichtung zu Grunde legen und daher eine kurze Beschreibung desselben vorausschicken.

Auf der oberen Platte eines hölzernen Resonanzkastens (Taf. II Fig. 1) von 20 cm Länge, 11,5 cm Breite und 3 cm Höhe, ist in A in einer Messinghülse ein kleiner Kohlencylinder befestigt. In B befindet sich ein Axenlager, welches den Messinghebel CD trägt. An dem Ende C desselben ist der zweite Kohlencylinder angebracht, während der andere Hebelarm ein verschiebbares Gegengewicht trägt. Dasselbe kann leicht so festgestellt werden, dass sich die Kohlencon-

1) Hughes, Phil. Mag. (5) **6**. p. 44—50. 1878.

tacte unter mässigem Drucke berühren. Von diesem Drucke hängt bekanntlich der Widerstand der Berührungsstelle ab. Ich konnte denselben innerhalb weiter Grenzen (von 1 bis 60 S.-E.) verändern. Dies ist leicht erklärlich: Die Kohlenstücke berühren sich jedenfalls in einer grösseren Anzahl einzelner, sehr kleiner Berührungsstellen, da man sich die Grenzflächen fester Körper doch stets als mehr oder weniger rauh vorzustellen hat. Durch Vermehrung des Druckes wird die Anzahl der Berührungsstellen und die Grösse der Einzelcontacte vermehrt und dadurch der Uebergangswiderstand verkleinert. Ueber die Veränderung desselben als Function des Druckes liegen Versuche von Rijke[1]) vor, welcher den Zusammenhang beider Grössen durch eine empirische Formel dargestellt hat. In Uebereinstimmung mit derselben hängt demnach der Widerstand in folgender Weise vom Drucke ab. Bei grossem Druck, welcher natürlich nicht so weit gesteigert werden darf, dass eine bleibende Deformation der Contacte erfolgt, hat der Widerstand einen Minimalwerth. Nimmt der Druck ab, so wächst der Widerstand, erst langsam, dann schneller, bis bei dem Druck Null die Berührung aufhört, der Widerstand also unendlich wird. Diesen Zusammenhang kann man durch eine Curve veranschaulichen, welche im allgemeinen verlaufen wird, wie Taf. II Fig. 2 zeigt. Es sei nun im Ruhezustand des Mikrophons der Druck p_0, der Widerstand w_0. Dann ist:

$$w_0 = f(p_0).$$

Wird das Mikrophon durch einen constanten Ton erregt, so erfährt der Druck periodische Veränderungen. Derselbe sei in einem bestimmten Augenblick t: $p_0 + p$, wo:

$$p = a \cdot \sin \frac{2\pi t}{T},$$

zu setzen ist. Der entsprechende Widerstand sei w, sodass:

$$w = f(p_0 + p).$$

Denkt man sich diesen Ausdruck nach Potenzen von p entwickelt, so ist:

$$w = w_0 + p \cdot f'(p_0) + \frac{p^2}{1.2} \cdot f''(p_0) + \frac{p^3}{1.2.3} \cdot f'''(p_0) + \ldots.$$

1) Rijke, Beibl. 3. p. 716—717. 1879.

Den mittleren Widerstand w_m während einer grösseren Anzahl von Einzelschwingungen erhält man dann aus dem Ausdruck:

$$w_m = \frac{1}{\tau}\int_0^{\tau} w \, dt,$$

wo τ ein Vielfaches von T ist. Bei Ausführung der Integration fallen diejenigen Glieder fort, welche p in einer ungeraden Potenz enthalten. Die Zunahme des Widerstandes während der Schwingung:

$$x = w_m - w_o, \qquad \text{ist daher} \qquad x = c_1 a^2 + c_2 a^4 + \ldots.$$

wo: $c_1 = \frac{1}{4} f''(p_0)$, und die übrigen Constanten in ähnlicher Weise leicht ausgedrückt werden können. Da man aus dem ganzen Verlauf der Curve schliessen kann, dass $f''(p_0)$ eine positive Grösse ist, so erfährt der mittlere Widerstand während der Schwingungen jedenfalls eine Steigerung. Dass die Schwingungsamplitude der Resonanzplatte und damit die Druckänderung unter sonst gleichen Umständen (ausschliesslicher Veränderung der Intensität bei unveränderter Tonhöhe und Klangfarbe) den Schwingungsamplituden der Luft proportional ist, wird man ohne Bedenken annehmen können.

Das Quadrat dieser letzteren Amplituden kann als Maass der Schallstärke J angesehen werden, sodass die Veränderung des mittleren Widerstandes mit der Schallstärke in einem Zusammenhang steht, welcher durch die Formel:

(I) $$x = k_1 J + k_2 J^2 + \ldots.$$

ausgedrückt werden kann. Da man ferner, wie die Versuche von Hughes zeigen, den Druck p_0 so gross wählen kann, dass die Constanten c_1, c_2 etc. verschwindend klein sind, so kann man es auch so einrichten, dass die höheren Glieder in der letzten Reihe klein sind im Vergleich zu dem ersten. Dann würde die Zunahme des Widerstandes während der Schallerregung ein Maass für die Schallstärke sein. Selbstverständlich bedürfen diese Folgerungen nach den verschiedensten Richtungen der Prüfung durch Versuche. Dieselben werden ausführlich in den beiden letzten Paragraphen mitgetheilt werden. Es zeigt sich dabei, wie ich hier vorgrei-

fend bemerken will, dass die angegebene Proportionalität wirklich innerhalb gewisser Grenzen stattfindet.

§ 2. Zunächst ist die Frage zu entscheiden, wie unter den gegebenen Verhältnissen die Widerstandsveränderung zu bestimmen ist. Dabei sind zwei Hauptfälle zu unterscheiden. Es wird sich darum handeln, entweder die Gesammtintensität eines kurzen, schnell verhallenden Schalles, wie z. B. des Knalles bei dem Zusammenstoss fester Körper oder des Tones einer gerissenen Saite zu bestimmen, oder die mittlere Intensität eines constanten, gleichmässigen Tones zu messen. Die Untersuchung von Tönen, deren Intensität mit der Zeit veränderlich ist, habe ich vorläufig nicht unternommen. Im ersten Fall hat man eine kurze, schnell verschwindende Veränderung des Widerstandes zu erwarten. Daraus geht schon hervor, dass man die gewöhnlichen Methoden der Widerstandsmessung nicht ohne weiteres anwenden kann. Ich verfuhr dabei folgendermassen. Das Mikrophon wurde in den einen Zweig einer Wheatstone'schen Drahtcombination gebracht und demselben ein möglichst gleicher Drahtwiderstand mit Hülfe eines Siemens'schen Stöpselrheostaten gegenübergestellt. Die beiden anderen Zweige bestanden, wie gewöhnlich, aus einem gespannten Draht. Der Brückendraht wird dann so eingestellt, dass er stromlos ist. In demselben befand sich ein Spiegelgalvanometer von mässiger Empfindlichkeit. Den galvanischen Strom lieferte eine Noë-Dörffel'sche Thermosäule. Die Stärke desselben konnte an demselben Spiegelgalvanometer mit Hülfe einer einfachen Umschaltungsvorrichtung gemessen werden.

Tritt bei der oben beschriebenen Anordnung eine plötzliche Vergrösserung des Mikrophonwiderstandes ein, welche schnell wieder verschwindet, so fliesst ein Strom durch den Brückendraht, welcher nach Art eines Inductionsstosses auf die Magnetnadel wirkt. Aus der Stärke dieses Stromes kann man auf die Widerstandsveränderung schliessen.

In dem Fall eines constanten Tones könnte man eher daran denken, die Widerstandsveränderung in gewöhnlicher Weise zu messen. Indess tritt hierbei die Schwierigkeit ein,

einen Ton einige Zeit constant zu erhalten. Electromagnetisch erregte Stimmgabeln mit Resonatoren würden sich vielleicht dazu eignen. Dieselben waren mir indess nicht zugänglich. Ich habe mich daher auch in diesem Fall darauf beschränkt, den ersten Ausschlag der Magnetnadel zu beobachten. Derselbe ist, auch bei einem stark dämpfenden Galvanometer, proportional der zu erwartenden, constanten Ablenkung.

Da es sich also in beiden Fällen um die Berechnung eines Widerstandes aus einer beobachteten Stromstärke handelt, so ist zunächst der Zusammenhang beider Grössen festzustellen. Es seien a, a', b, b' die Widerstände der vier Zweige der Wheatstone'schen Drahtcombination, E die electromotorische Kraft der Batterie, s die Stromstärke in dem Brückendraht, dann ist:

$$s = \frac{(a'b - ab')E}{N},$$

wo der Nenner N ausser den vier Widerständen a, a', b, b' auch noch den Widerstand der galvanischen Kette und denjenigen des Brückendrahts enthält. Für den Ruhezustand des Mikrophons war:

$$a'b - ab' = 0,$$

und zwar meistens nahezu:

$$a = a', \quad b = b'.$$

Wird dann durch den Schall der Mikrophonwiderstand a um x vergrössert, so ist zu setzen:

$$a' = a + x,$$

während $b = b'$ bleibt. Der Ausdruck für s gibt dann:

$$s = \frac{b \cdot E \cdot x}{N_1 + N_2 x},$$

wo N_1 und N_2 alle Constanten im Nenner zusammenfassen.

Führt man neue Constanten ein, so kann man etwas einfacher schreiben:

$$s = \frac{x}{\alpha + \beta x},$$

und daraus:

$$x = \frac{\alpha s}{1 - \beta \cdot s}. \tag{II}$$

Bei der Untersuchung der Schallstärke wird es sich stets nur um vergleichende, relative Werthe handeln. Sind daher x' und s' zwei andere zusammengehörende Werthe, so ist:

$$x : x' = \frac{s}{1 - \beta s} : \frac{s'}{1 - \beta s'}.$$

Es kommt also nur darauf an, die Constante β zu bestimmen. Dieselbe könnte man aus den zu messenden, einzelnen Widerständen berechnen. Ich habe vorgezogen, β durch Versuche zu bestimmen, welche in derselben Weise verliefen, wie die akustischen Versuche. Dabei musste darauf Rücksicht genommen werden, dass der Ruhewiderstand des Mikrophons nicht bei allen Versuchen denselben Werth hatte, sondern innerhalb gewisser Grenzen verändert wurde. Ich verfuhr in der folgenden Weise. Der eine Zweig der Brückencombination bestand aus einem passend gewählten Drahtwiderstand a; der andere aus dem Stöpselrheostaten, welchem zunächst ein nahezu gleicher Widerstand gegeben wurde. Alle übrigen Drähte waren dieselben, wie bei den akustischen Versuchen.

Nachdem der Brückendraht auf Stromlosigkeit eingestellt war, wurde durch Entfernung eines Stöpsels ein Zuwachs des Widerstandes in dem betreffenden Zweige hervorgebracht und der erste Ausschlag der Magnetnadel (s) beobachtet. Dann wurde der hinzugekommene Widerstand ausgeschaltet und ein neuer, grösserer Widerstand eingeschaltet u. s. w. Zwischendurch wurde stets die Intensität des Batteriestromes beobachtet.

Die erhaltenen Resultate sind in der folgenden Tabelle 1 zusammengestellt. In derselben bedeuten: i die Stärke des Batteriestromes, a den Drahtwiderstand, x die plötzlich hinzugefügten Widerstände, beide Grössen in Siemens-Einheiten, s die beobachteten Ausschläge in Scalentheilen. Aus dem ersten und letzten Versuch wurde jedesmal die Grösse β berechnet. Mit Hülfe derselben wurde dann $\sigma = s/(1 - \beta s)$ bestimmt, welche Grösse mit x proportional sein sollte. Die Quotienten σ/x sind, auch für den mittleren Controlversuch, überall von gleicher Grösse.

Tabelle 1.

A) $a = 15$ S.-E. $i = 160$				B) $a = 7$ S.-E. $i = 150$			
x	s	σ	σ/x	x	s	σ	σ/x
2	58,5	65,4	32,7	1	91	100,5	100,5
5	126	163,4	32,7	2	166	200,9	100,4
10	205	327,1	32,7	3	229	301,3	100,4
$\beta = 0{,}00182$				$\beta = 0{,}00105$			
C) $a = 12$ S.-E. $i = 164$				D) $a = 12$ S.-E. $i = 115$			
x	s	σ	σ/x	x	s	σ	σ/x
1	45	48,3	48,3	1	32	34,4	34,4
2	85	97,8	48,9	2	60,5	68,9	34,4
5	176	241,4	48,3	5	125	172,2	34,4
$\beta = 0{,}00154$				$\beta = 0{,}00219$			

Die gefundenen Werthe von β wachsen bei der benutzten Versuchsanordnung mit den gegenübergestellten Widerständen a. Ferner sind dieselben, wie besonders die Reihen C und D zeigen, von der Stärke des primären Stromes abhängig, und zwar derselben unter sonst gleichen Umständen umgekehrt proportional. Dies folgt auch aus einer eingehenderen Betrachtung des ganzen Vorganges. Da nun bei den später mitzutheilenden Versuchen die Grössen a und i stets bekannt waren, so konnte leicht der Factor β ermittelt und aus den beobachteten Werthen s die Grössen σ nach der Gleichung:

(III) $$\sigma = \frac{s}{1 - \beta s}$$

berechnet werden. Dieselben geben ein genaues Maass der eingetretenen Widerstandsveränderung.

§ 3. Es ist endlich noch ein wichtiger Punkt zu besprechen: das Verhalten der Contactstelle des Mikrophons in ihrer Eigenschaft als galvanischer Widerstand. Derselbe muss zwei Bedingungen erfüllen, wenn die beschriebene Methode anwendbar sein soll. Im Ruhezustande muss er constant oder doch nur sehr langsam veränderlich sein; nach der Schallerregung und der damit verbundenen Widerstandsvergrösserung muss der ursprüngliche Widerstand wieder eintreten. Berühren sich zwei leitende Körper unter geringem Druck, so ist zu befürchten, dass man es mit einem

Widerstande zu thun hat, welcher unregelmässige, unberechenbare Schwankungen erfährt. Ausserdem ist es wahrscheinlich, dass der Durchgang des electrischen Stromes den Widerstand fortdauernd verändert. In der That sind auch die meisten Leiter zur Herstellung brauchbarer Contacte ganz ungeeignet. So zeigten Platincontacte eine fortdauernde, unregelmässige Zunahme des Widerstandes. Andere Metalle habe ich infolge dessen nicht weiter untersucht. Aber auch einzelne Sorten von Retortenkohle, insbesondere eine solche, welche mir mit der Bezeichnung „hart“ geliefert war, erwiesen sich aus demselben Grunde als unbrauchbar. Dagegen bewährten sich weichere Sorten recht gut. Bei Benutzung derselben zeigte der Widerstand der Contactstelle gewöhnlich das folgende Verhalten. Zunächst kann man in der Wheatstone'schen Brückencombination den Brückendraht wie bei einem gewöhnlichen Widerstande einstellen. Erst nach einiger Zeit zeigt sich eine langsame und ziemlich regelmässige Zunahme des Widerstandes, welche sich durch eine entsprechende Ablenkung der Galvanometernadel zu erkennen gibt. Wird dann das Mikrophon durch Schall erregt, so sinkt gewöhnlich nach der Erregung der Ruhewiderstand der Contactstelle unter seinen ursprünglichen Werth. Bei Wiederholung des Versuchs tritt meist noch eine weitere, kleinere Verminderung des Widerstandes ein. Wenn dann aber ein gewisser Minimalwerth erreicht ist, so bleibt der Ruhewiderstand lange Zeit hindurch fast ganz constant, besonders wenn die Schallversuche in regelmässigen Intervallen aufeinander folgen. Es scheint daher, dass die Contacte durch die Schallschwingungen etwas veränderte Gleichgewichtslagen erhalten, bei welchen die Berührung eine innigere wird. Kleine und langsame Veränderungen des Ruhewiderstandes sind an sich nicht sehr störend, da man entweder den Brückendraht etwas anders einstellen oder die Ablenkungen der Magnetnadel von einem veränderten Nullpunkt aus zählen kann. Wenn dagegen der Widerstand nach der Ablenkung nicht wieder denselben Werth annimmt, wie zuvor, so ist im allgemeinen ein solcher Versuch nicht zu brauchen. Ist diese Veränderung, wie gewöhnlich der

Fall war, sehr klein, so kann man sie in der folgenden Weise bei der Berechnung der Widerstandsvergrösserung berücksichtigen. Es wurde stets die erste Gleichgewichtslage des Magnets, entsprechend dem Scalentheile (s_1), die momentane Ablenkung (s_2) und die letzte Ruhelage (s_3) beobachtet. Die Differenz $s_3 - s_1$ ist ein Maass für den constanten Strom, welcher infolge der dauernden Widerstandsveränderung entsteht und für sich allein eine erste Ablenkung hervorgebracht haben würde, welche nahezu doppelt so gross ist. Dieselbe ist daher von dem momentanen Ausschlage $s_2 - s_1$ abzuziehen, wenn man die vorübergehende Widerstandsveränderung allein messen will. Die dieser entsprechende Ablenkung s ist daher nach der Formel zu berechnen:

(IV) $\quad s = s_2 - s_1 - 2(s_3 - s_1), \qquad s = s_2 - s_3 + (s_1 - s_3).$

Wie oben erwähnt, habe ich aber stets nur solche Versuche benutzt, bei denen $s_1 - s_3$ sehr klein war.

Es versteht sich von selbst, dass das Mikrophon vor Erschütterungen zu bewahren ist. Dasselbe stand auf einer dicken Filzunterlage, welche auf einem an der Wand befestigten Consol ruhte. Dies genügte, wenn die Erschütterungen nicht zu heftig waren. Während einer Versuchsreihe durfte das Mikrophon nicht aus seiner einmal eingenommenen Stellung gerückt werden. Es ist nicht immer möglich, dasselbe so aufzustellen, dass es genau auf dieselben Schallerregungen ebenso reagirt, wie zuvor. Daher sind stets nur Beobachtungen derselben Reihe unter sich vergleichbar.

Will man also das Mikrophon zu quantitativen Schallbestimmungen verwenden, so muss man dabei mit einiger Vorsicht verfahren. Es ist zu hoffen, dass man dem Instrument noch eine für diesen Zweck geeignetere Form wird geben können. Indess lässt sich dasselbe auch schon jetzt nach den verschiedensten Richtungen verwenden, wie in den folgenden Paragraphen gezeigt werden wird.

§ 4. Die Bewegung der oberen Holzplatte des Mikrophons erfolgt ausschliesslich durch Resonanz. Daher war vorauszusehen, dass das Instrument keineswegs gleichmässig für Schall jeder Art brauchbar sein würde.

Was zunächst Schallerregungen ohne bestimmte Tonhöhe betrifft, so habe ich hauptsächlich den Fall von Kugeln auf feste Platten untersucht. Dabei zeigte sich z. B. der Knall beim Aufschlagen von Bleikugeln auf eine Schieferplatte ganz unwirksam. Dagegen reagirte das Instrument nicht unbedeutend, wenn dieselben Kugeln auf Holzplatten fielen, besonders wenn letztere nicht ihrer ganzen Ausdehnung nach auf einer festen Unterlage ruhten, sondern nur an den Kanten befestigt waren. Da diese Versuche sich gut zu quantitativen Messungen eigneten, so berichte ich ausführlich darüber im nächsten Paragraphen.

Die Töne eines Pianino brachten fast alle Wirkungen, wenn auch von sehr verschiedener Grösse, hervor. Um mich mit Hülfe derselben über die Resonanzverhältnisse des Mikrophons zu orientiren, schlug ich die Tasten der Reihe nach an und notirte jedesmal die betreffenden Ausschläge. Jeder Versuch wurde einigemal wiederholt. Dabei befand sich das Mikrophon in einem Nebenzimmer bei geöffneter Thür in der Entfernung von etwa 7 m.

In der folgenden Tabelle gebe ich die Mittelwerthe der beobachteten Ausschläge für die Octaven $c - c' - c''$.

Tabelle 2.

Ton	s	Ton	s	Ton	s	Ton	s
c	87	g	65	c'	30	g'	78
d	194	a	236	d'	20	a'	365
e	126	h	42	e'	102	h'	60
f	108	c'	30	f'	92	c''	27

Die tieferen Octaven reagirten viel schwächer, die höheren wirkten gar nicht. Es ist auffallend, aber ganz in Uebereinstimmung mit den Grundprincipien der Resonanz, dass einzelne Töne, wie a und a' sehr grosse Ausschläge hervorbringen, während andere, der Tonhöhe nach wenig davon abweichend, ganz erheblich schwächer einwirken. Bei dem Anschlag der Tasten war ich bemüht, der Stärke und Dauer nach möglichst gleichmässig zu verfahren. Wurde derselbe Ton mit geringerer Kraft erregt, so war stets auch der entsprechende Ausschlag kleiner.

Eine ähnliche, wenn auch nicht so starke Wirkung gaben die Pizzicatotöne einer Violine. Auch hier liessen sich deutlich die Maxima und Minima der Resonanz an denselben Stellen der Tonleiter erkennen.

Die Töne einer gedackten Holzpfeife mit verschiebbarem Stempel hatten ebenfalls bei gewissen Tonhöhen bedeutende, bei anderen gar keine Ausschläge zur Folge. Die eingehendere Beschreibung dieser Versuche folgt in dem letzten Paragraphen.

Die menschliche Stimme brachte in mässigen Entfernungen (1 — 2 m) nicht unbedeutende Wirkungen hervor. Dabei ergaben sich für die verschiedenen in derselben Tonhöhe kräftig gesprochenen Vocale sehr verschiedene Ausschläge, z. B. am schwächsten für den Vocal *a*, am stärksten für *o* und *u*.

Diese vorläufige Uebersicht zeigt zur Genüge, dass es mit Hülfe des Mikrophons möglich ist, durch Schall der verschiedensten Art in dem Brückendraht einen electrischen Strom zu erregen und eine Magnetnadel abzulenken. Es ist zu hoffen, dass ausser den Intensitätsmessungen auch noch manche andere akustische Fragen mit Hülfe der beschriebenen Methode untersucht werden können.

Da man die Ablenkung einer Magnetnadel leicht einem grösseren Kreise sichtbar machen kann, so mag endlich noch darauf hingewiesen werden, dass man die getroffene Anordnung zu Vorlesungsversuchen, insbesondere zur Illustration der Resonanz verwenden kann.

§ 5. Wenn man sich die Frage vorlegt, von welchen Umständen die Intensität eines Schalles an einem gegebenen Punkte des Raumes abhängt, so hat man zwei Hauptmomente zu unterscheiden: die Schallquelle im engeren Sinne und die Lage des betreffenden Punktes, bei welcher nicht allein die Entfernung von der Schallquelle, sondern auch die Beschaffenheit des leitenden Mediums und alle irgendwie bei der Fortpflanzung mitwirkenden Körper in Betracht kommen. Man kann diese beiden Beziehungen kurz als Entstehung und Ausbreitung des Schalles bezeichnen.

Die meisten Untersuchungen über die Entstehung des Schalles beziehen sich auf die Feststellung der Tonhöhe und der Klangfarbe. Bei beiden Eigenschaften ist es gelungen, die wichtigsten Erscheinungen durch die Theorie zu erklären. Die Intensität hängt dagegen bei fast allen Schallquellen von Umständen ab, welche sich bis jetzt noch einer genaueren Berechnung entziehen. So gibt bekanntlich eine schwingende Saite oder eine Stimmgabel an sich nur eine kleine Menge Bewegungsenergie an die Luft ab. Man muss dieselben daher stets, wenn sie als Schallquellen dienen sollen, mit Resonatoren verbinden. In diesem Falle hat man es aber mit einem complicirten schwingenden System zu thun, dessen Einwirkung auf die umgebende Luft nur selten genauer festgestellt werden kann.

Ganz allgemein ist die Entstehung des Schalles ein Vorgang, bei welchem eine gewisse Menge Energie (entweder einmal in einem kurzen Zeitraume oder fortdauernd, und dann in der Zeiteinheit) von aussen der Schallquelle zugeführt wird. Niemals aber wird hierbei die ganze Energie in Schallbewegung der Luft verwandelt. Vielmehr wird stets ein Bruchtheil (meist wohl ein sehr bedeutender) in anderer Weise in der Schallquelle selbst oder in ihrer nächsten Nähe verbraucht, d. h. in Wärme verwandelt. Diese Vertheilung der Energie hängt in jedem besonderen Falle von der speciellen Anordnung ab.

Akustisch oder musikalisch gut brauchbare Schallquellen sind offenbar so eingerichtet, dass ein möglichst grosser Bruchtheil der zugeführten Energie in Schallbewegung der Luft umgesetzt wird. Hiernach kann man die Entstehung des Schalles mit Rücksicht auf seine Intensität von sehr verschiedenen Gesichtspunkten aus untersuchen.

Dem eben ausgeführten Gedankengange entsprechend, bin ich bei der folgenden, wie ich glaube, einfachsten dieser Frage, stehen geblieben. Es sei eine bestimmte Schallquelle gegeben. Wie hängt die Intensität des von derselben erzeugten Schalles von der aufgewandten Energie ab, wenn nur diese verändert wird, alle übrigen Umstände aber unverändert bleiben? Es soll indess gestattet sein, die Energie

sowohl der Grösse als auch der Form nach, in welcher sie zugeführt wird, zu verändern. Zur Erläuterung dieses letzten Punktes diene folgendes Beispiel.

Eine Saite von der Länge l sei durch ein Gewicht P gespannt. Dieselbe werde durch einen spitzen Stift in den Entfernungen l_1 und l_2 von den Enden aus ihrer Gleichgewichtslage gebracht, sodass sis das Dreieck ABC bildet. Die Entfernung des Punktes B von seinem ursprünglichen Ort sei a. Dann ist die derselben mitgetheilte potentielle Energie nach der leicht verständlichen Formel:

$$E = \frac{P}{2}\int_0^l \left(\frac{dy}{dx}\right)^2 . dx \text{ [1]}$$

berechnet:

$$E = \frac{P}{2} \cdot \frac{a^2 . l}{l_1 l_2}.$$

Während P und l (also die Tonhöhe) constant bleiben, kann man diesen Ausdruck durch Benutzung anderer Werthe für a, l_1, l_2 so verändern, dass auch E dieselbe Grösse behält. Es ist also dieselbe Quantität von Energie in anderer Form zugeführt worden. Kann man die Saite als vollkommen biegsam, ihre Endpunkte als absolut fest ansehen, so ist die gesammte Schwingungsenergie derselben nicht von der Form, sondern nur von der Grösse der ursprünglich mitgetheilten potentiellen Energie abhängig. Ist dagegen die Saite mit einem Hohlraum oder Resonanzkasten verbunden, vermittelst dessen sie einen Theil ihrer Energie an die Luft abgibt, so kann letzterer und damit die Intensität des Schalles sehr wohl auch von der Form abhängen, in welcher die Energie derselben mitgetheilt wurde. Ein ähnliches, noch einfacheres Beispiel bietet die Schallerregung durch Kugeln, welche auf eine feste Platte aufschlagen. Bei denselben wird die zugeführte Energie repräsentirt durch das Product aus Fallhöhe und Gewicht. Man kann die Grösse des Products unverändert erhalten, während man die einzelnen Factoren verändert. Ich habe versucht, in diesem und noch in einem anderen Falle festzustellen, in welcher Weise

1) Vgl. Strutt-Rayleigh, Theorie des Schalles, deutsch von Neesen. 1. p. 184. 1879.

die Schallintensität von Form und Grösse der aufgewandten Energie abhängt. Die Beantwortung dieser Frage ist zunächst von allgemeinem Interesse für die Akustik, insbesondere für ein eingehenderes Verständniss des Mechanismus der Schallerregung. Sie ist aber auch von Wichtigkeit für die Untersuchung der Schallempfindung. Denn erst wenn man in einzelnen Fällen im Stande ist, Schallintensitäten objectiv zu vergleichen, kann man entscheiden, inwieweit die Schallempfindung ein richtiges Maass für die Schallstärke ist.

Die Ausbreitung des Schalles, wobei an die Gesammtheit aller der für das Licht so eingehend untersuchten Erscheinungen, wie Reflexion, Interferenz etc. zu denken ist, will ich zunächst nicht ausführlicher besprechen, da ich bis jetzt noch keine besonderen Versuche darüber angestellt habe. Indess bin ich bereits auf eine Reihe von Erscheinungen aufmerksam geworden, welche hoffen lassen, dass man das Mikrophon mit Erfolg wird verwenden können, um die durch feste Körper gestörte Ausbreitung des Schalles zu untersuchen.

§ 6. Die einer Schallquelle zugeführte Energie lässt sich nur in wenigen Fällen genauer messen. Am einfachsten ist dies möglich bei dem Aufschlagen fallender Kugeln auf Platten. Aus diesem Grunde ist diese Schallquelle mehrfach zu Versuchen über die Schallempfindung benutzt worden. Durch Vorversuche hatte sich, wie schon bemerkt, herausgestellt, dass das Mikrophon nur dann genügend stark erregt wurde, wenn die Kugeln auf Holzplatten fielen. Ich habe daher zu meinen Versuchen als erregte Platte stets die eine Seitenwand einer grösseren Holzkiste benutzt. Die Platte war 30 cm lang, 24 cm breit, 1 cm dick. Die Fallkugeln waren von Blei, von Messing und von Stein. Dieselben wurden in einen Retortenhalter eingeklemmt und fielen beim Umdrehen der Holzschraube ohne Anfangsgeschwindigkeit, wobei dafür gesorgt war, dass sie stets denselben Punkt der Platte trafen. Diese Versuche habe ich zunächst benutzt, um festzustellen, ob und unter welchen Umständen die beschriebene Methode zur Messung der Schallstärke geeignet ist. Ich habe früher gezeigt, dass die Wider-

standsveränderung x in einfacher Beziehung zur Schallstärke steht, ferner dass x durch die nach Formel (III) berechnete Grösse σ zu messen ist. Es besteht also auch die Beziehung:

$$\sigma = k_1 J + k_2 J^2 + \ldots,$$

wo die zweite und die übrigen Constanten voraussichtlich kleine Werthe gegen die erste haben. Man kann dieselbe umschreiben, indem man setzt:

$$J = \gamma_1 \sigma + \gamma_2 \sigma^2 + \ldots,$$

worin die neuen Constanten in einfachem Zusammenhang stehen zu den früheren. Auch hier ist zu erwarten, dass die Grössen γ sehr schnell abnehmen. Besonders einfach würde sich die Messung gestalten, wenn die Anordnung so getroffen werden könnte, dass J und σ proportional sind. Um zu prüfen, ob und wann dies der Fall ist, war es am einfachsten, den erregten Schall (J) zunächst auf das Mikrophon wirken zu lassen und σ zu beobachten, dann aber denselben, bevor er das Mikrophon erreicht, in geeigneter Weise zu schwächen, sodass seine Intensität nur noch J' beträgt, wobei die Beobachtung einen entsprechenden Werth σ' ergibt. Verändert man dann den absoluten Werth der Intensität des erregten Schalles und verfährt genau in derselben Weise, so muss, wenn die Proportionalität:

$$J : J' = \sigma : \sigma'$$

besteht, das Verhältniss auf der rechten Seite stets denselben Werth behalten. Die erwähnte Schwächung des Schalles lässt sich in verschiedener Weise ausführen. Ich habe stets die folgende, einfache Anordnung benutzt. Schallquelle und Mikrophon befanden sich in zwei angrenzenden Zimmern. Bei der ersten Beobachtung war die Thür vollständig offen, bei der zweiten dagegen bis auf eine schmale Spalte von 20 cm Breite geschlossen. Dadurch wurde die Intensität des zu dem Mikrophon gelangenden Schalles etwa auf die Hälfte reducirt.

Schallquelle und Mikrophon behielten stets während einer oder mehrerer Beobachtungsreihen dieselbe Stellung. Die absolute Stärke des Schalles konnte leicht durch Be-

nutzung grösserer Fallhöhen oder Kugeln von anderem Gewicht verändert werden.

Es war zu erwarten, dass die erwähnte Proportionalität um so eher eintreten würde, je grösser der Druck der Contacte gegen einander, oder je kleiner der Ruhewiderstand ist. Andererseits durfte der Druck nicht zu gross gewählt werden, weil sonst die ganze Widerstandsänderung nur sehr klein ausfällt.

Aus einer grösseren Anzahl von Vorversuchen theile ich zunächst die beiden folgenden Reihen mit. In denselben bedeutet a den Ruhewiderstand. Die erste Columne K gibt die benutzte Kugel (B = Blei, M = Messing, St = Stein) und die zugehörige Fallhöhe in Centimetern. Die Gewichte betrugen:

$$B = 5{,}97\,\text{g}, \quad M = 8{,}10\,\text{g}, \quad St = 17{,}65\,\text{g}.$$

Die Spalten σ' und σ geben die aus den Beobachtungen berechneten Werthe, die letzte Spalte endlich das Verhältniss σ'/σ.

Tabelle 3.

a = 17. S.-E.

K	σ'	σ	σ'/σ
M, 10	20,3	41,1	0,494
B, 20	21,9	43,5	0,503
M, 20	34,6	69,3	0,496
M, 30	48,0	81,9	0,586
St, 10	63,7	93,0	0,685
St, 20	101,8	141,3	0,720

Tabelle 4.

a = 15. S.-E.

K	σ'	σ	σ'/σ
St, 5	16,3	32,5	0,501
B, 20	19,4	38,7	0,501
M, 20	25,1	50,1	0,501
B, 30	25,8	51,6	0,500
St, 10	27,8	57,0	0,489
St, 20	41,6	73,9	0,563

In der ersten Tabelle nehmen die Verhältnisse σ'/σ noch recht merklich zu, wenn man zu stärkeren Intensitäten kommt. In der letzten Tabelle weicht nur das letzte Verhältniss für die stärkste Intensität noch von den übrigen ab. Ich bin daher noch weiter gegangen in der Vermehrung des Druckes, sodass ich bei den zu weiteren Schlüssen benutzten Reihen in der That Proportionalität zwischen J und σ erreichte. Bevor ich die hierbei erhaltenen Resultate mittheile, will ich zunächst ein vollständiges Beobachtungs-

protokoll wiedergeben. Es bezieht sich dasselbe ebenfalls noch auf die Ermittelung der Verhältnisse σ'/σ. Ich habe dazu eine der kürzesten Reihen gewählt. Die Bezeichnungen s_1, s_2, s_3, s sind nach den früheren Auseinandersetzungen (p. 232) leicht verständlich. Die Stärke des primären Stromes i ist ebenfalls angegeben, da dieselbe zur Ermittelung des Factors β (p. 230) nothwendig war. Ich habe hierbei Steinkugeln benutzt (St_2 und St_3), von denen noch weiter unten die Rede sein wird.

Der Stern * in der Spalte K bedeutet, dass der Schall in der früher besprochenen Weise geschwächt war.

Tabelle 5.

$a = 9{,}2$ S.-E., $i = 130$.

K	s_1	s_2	s_3	s	Mittel
St_2 10 *	497	516	497	19	
	494	516	497	16	
	497	514	496	19	
	495	515	496	18	
	495	519	497	20	18,4
St_2 10	496	530	493	40	
	490	528	491	36	
	489	532	490	41	
	490	530	490	40	39,2
St_2 20 *	491	520	491	29	
	491	522	491	31	
	490	522	491	30	30,0
St_2 20	490	546	491	54	
	487	550	487	63	
	484	545	484	61	
	477	548	480	65	
	480	542	480	62	61,0

$a = 9{,}2$ S.-E., $i = 130$.

K	s_1	s_2	s_3	s	Mittel
St_3 10 *	480	505	480	25	
	480	505	481	23	
	478	500	479	20	
	479	502	479	23	22,8
St_3 10	477	530	480	47	
	477	535	481	51	
	480	532	480	52	50,0
St_3 20 *	483	515	479	40	
	477	512	478	33	
	477	511	477	34	
	479	515	480	34	
	480	520	482	36	35,4
St_3 20	479	550	480	69	
	480	550	480	70	
	477	555	481	70	
	480	542	476	70	69,8

Aus den Scalentheilen s_1 und s_3 ist zunächst zu ersehen, dass der Ruhewiderstand der Contactstelle im Verlauf der Reihe langsam etwas kleiner geworden ist.

Werden aus den Mittelwerthen von s nach Formel (III) die Grössen σ berechnet, wobei ich $\beta = 0{,}0013$ gesetzt habe, so erhält man die folgende Zusammenstellung:

Tabelle 6.

$a = 9{,}2$

K	σ'	σ	σ' / σ
St_2 10	19,0	41,7	0,455
St_3 10	23,6	54,3	0,435
St_2 20	31,6	67,8	0,466
St_3 20	37,6	78,4	0,478
		Mittel:	0,457

Endlich führe ich noch eine ähnliche Reihe an, bei welcher statt der Steinkugeln zwei Bleikugeln (B_1 und B_2) benutzt wurden.

Tabelle 7.

$a = 10{,}3$, $i = 155$.

K	σ'	σ	σ' / σ
B_1 20	15,1	32,9	0,459
B_2 10	16,1	36,0	0,448
B_2 20	26,9	56,7	0,476
B_2 30	32,0	71,4	0,448
		Mittel:	0,458

In den beiden letzten Tabellen können die Quotienten als constant angesehen werden. Die Mittelwerthe derselben stimmen vollständig mit einander überein. Bei der hier benutzten Versuchsanordnung wird also der in das Nebenzimmer zum Mikrophon dringende Schall durch das partielle Schliessen der Thüre so geschwächt, dass seine Intensität nur noch 0,4575 beträgt. Ferner folgt, dass die Grössen σ unmittelbar als Maass für die Schallintensität angesehen werden können. In derselben Weise habe ich die Versuche angestellt, welche sich auf die Abhängigkeit der Intensität von Fallhöhe und Fallgewicht beziehen. Hierbei habe ich verglichen:

a) 2 Bleikugeln: $B_1 = 3{,}68$ g, $B_2 = 5{,}97$ g bei den Fallhöhen 10, 20, 30 cm,

b) 3 Steinkugeln: $St_1 = 6{,}82$ g, $St_2 = 12{,}16$ g, $St_3 = 17{,}64$ g bei den Fallhöhen 10 und 20 cm.

Jede der beiden Versuchsreihen wurde zweimal wiederholt. Ich war dabei bemüht, die einzelnen Reihen unter abweichenden Bedingungen anzustellen, d. h. theils die Empfindlichkeit des Mikrophons innerhalb gewisser Grenzen zu verändern, theils den Schall geschwächt wirken zu lassen. In den folgenden Tabellen enthält die Spalte K die Bezeichnung der Kugel und der Fallhöhe; E gibt die Producte beider Grössen in Gramm-Centimetern, also die verbrauchte Energie. Die übrigen Spalten geben die berechneten σ für jede Beobachtungsreihe.

Tabelle 8.

K	E	1	2	3
B_1 10	36,8	14,7	21,9	17,3
B_1 20	73,6	22,6	32,9	26,9
B_1 30	110,4	29,9	41,2	37,7
B_2 10	59,7	25,7	36,0	27,7
B_2 20	95,4	37,3	56,7	46,8
B_2 30	179,1	50,2	71,4	57,3

Tabelle 9.

K	E	1	2	3
St_1 10	68,2	23,1	34,5	15,5
St_1 20	136,4	36,6	54,2	25,5
St_2 10	121,6	41,7	62,4	27,9
St_2 20	243,2	67,8	101,2	42,2
St_3 10	176,4	54,3	75,2	38,1
St_3 20	352,8	78,4	127,7	56,4

Aus beiden Tabellen ergibt sich durch den blossen Anblick das Resultat:

Die Schallintensität wächst nicht proportional der aufgewandten Energie; sie ist bei dieser Schallquelle abhängig von der Form, in welcher dieselbe zugeführt wird.

So entspricht z. B. in Tabelle 8 Nr. 1 der Energie 73,6 die Intensität 22,6, dagegen der Energie 59,7 die grössere Intensität 25,7 u. s. w. Es muss daher im einzelnen festgestellt werden:

a) wie die Intensität von der Fallhöhe abhängt,

b) wie dieselbe bei gleicher Fallhöhe vom Gewicht abhängt.

Die beiden folgenden Tabellen geben hierüber Aufschluss. In Tabelle 10 sind die Verhältnisse der Intensitäten bei den Fallhöhen 10 und 20, sowie 10 und 30 wiedergegeben. In Tabelle 11 sind die Verhältnisse der Intensitäten bei verschiedenem Gewicht und gleicher Fallhöhe zusammengestellt.

Tabelle 10.

Nr. der Reihe	20/10		20/10			30/10	
	B_1	B_2	St_1	St_2	St_3	B_1	B_2
1	1,537	1,451	1,584	1,625	1,444	2,034	1,953
2	1,502	1,575	1,571	1,622	1,698	1,881	1,983
3	1,555	1,762	1,645	1,513	1,480	2,179	2,068
Mittel	1,531	1,563	1,600	1,587	1,541	2,031	2,001

Tabelle 11.

Nr. der Reihe	B_2/B_1			St_2/St_1		St_3/St_1	
	10	20	30	10	20	10	20
1	1,748	1,650	1,678	1,805	1,852	2,351	2,142
2	1,644	1,723	1,733	1,809	1,867	2,179	2,356
3	1,601	1,739	1,529	1,800	1,657	2,458	2,207
Mittel	1,664	1,701	1,646	1,805	1,792	2,329	2,235

Wenn also die Fallhöhe von 10 auf 20 cm wächst, so nimmt die Intensität bei den fünf untersuchten Kugeln nur zu im Verhältniss von 1: $\left.\begin{matrix}1{,}531\\1{,}563\end{matrix}\right\}$ 1,547 $\left.\begin{matrix}1{,}600\\1{,}587\\1{,}541\end{matrix}\right\}$ 1,576.

Wächst dieselbe von 10 auf 30 cm, so nimmt die Intensität zu im Verhältniss von:

$$1 : \left.\begin{matrix}2{,}031\\2{,}001\end{matrix}\right\} 2{,}016.$$

Die Intensität wächst viel langsamer als die Fallhöhe; sie ist eher proportional der Quadratwurzel aus derselben.

Das Verhältniss der Gewichte B_2/B_1 beträgt 1,622. Die Intensität nimmt bei gleichen Fallhöhen zu im Verhältniss von:

$$1 : \left.\begin{matrix}1{,}664\\1{,}701\\1{,}646\end{matrix}\right\} 1{,}670.$$

Bei den Steinkugeln ist:

$$St_2/St_1 = 1{,}783.$$

Die relative Zunahme der Intensität ist:

$$\left.\begin{matrix}1{,}805\\1{,}792\end{matrix}\right\} 1{,}798.$$

$$St_3/St_1 = 2{,}586.$$

Das entsprechende Verhältniss der Intensitäten:

$$\left.\begin{matrix}2{,}329\\2{,}235\end{matrix}\right\} 2{,}282.$$

Bei den beiden ersten Verhältnissen ist die Uebereinstimmung eine durchaus befriedigende, bei dem letzten bleibt die Schallintensität hinter dem Verhältniss der Gewichte zurück. Man wird also schliessen können:

Die Intensitäten sind den Fallgewichten innerhalb gewisser Grenzen proportional. Bei grossen Gewichten wachsen dieselben etwas langsamer.

Da der Knall, verursacht durch das Aufschlagen fallender Kugeln auf feste Platten, bisher als hauptsächlichste Schallquelle bei subjectiven Untersuchungen über die Schallstärke gedient hat, so sind verschiedene Annahmen über die Abhängigkeit der Intensität von der aufgewandten Energie gemacht worden.

In seinen „Elementen der Psychophysik“[1]) erwähnt Fechner, dass Schafhäutl, welcher sich zuerst mit dieser Frage beschäftigt hat, die Intensität der Quadratwurzel aus der Fallhöhe, also der Endgeschwindigkeit der fallenden Kugel proportional setzt. Fechner selbst entwickelt dagegen eine Theorie des Vorgangs, nach welcher die Intensität der Fallhöhe selbst oder der lebendigen Kraft der Kugel proportional ist.

Vierordt[2]) endlich hat directe Versuche angestellt, aus welchen er schliesst, dass Schafhäutl's Annahme der Wirklichkeit viel näher kommt als diejenige Fechner's. Die Proportionalität der Intensität mit dem Fallgewicht wird von allen als selbstverständlich angesehen. Aus den oben mitgetheilten Versuchen geht hervor, dass letzteres wenigstens bei nicht zu grossen Gewichten wirklich der Fall ist. Ferner folgt aus denselben, ganz wie auch Vierordt gefunden hat, dass die Intensitäten etwas schneller wachsen, wie die Quadratwurzeln aus den Fallhöhen. Da die angeführten Abhandlungen zeigen, dass die physiologische Akustik ein

1) Fechner, Elem. der Psychophysik. p. 179—180. Leipzig 1860.
2) Vierordt, Zeitschr. f. Biologie. **14.** p. 300—304. 1873.

Interesse an der genaueren Kenntniss dieses Gesetzes hat, so habe ich eine empirische Formel für die Intensität aufgestellt:

$$J = p \,.\, h^{\varepsilon}.$$

Der Exponent ε kann leicht aus meinen Versuchen berechnet werden. Dieselben ergeben die Verhältnisse $J:J'$ bei gleichen Gewichten und den verschiedenen Höhen h und h'. Aus der Gleichung:

$$\frac{J}{J'} = \left(\frac{h}{h'}\right)^{\varepsilon},$$

lässt sich ε bestimmen. Ich habe hierzu die folgenden Gleichungen benutzt:

(a) Bleikugeln: $1{,}547 = 2^{\varepsilon}$; $\varepsilon = 0{,}629$.
(b) Bleikugeln: $2{,}016 = 3^{\varepsilon}$; $\varepsilon = 0{,}638$.
(c) Steinkugeln: $1{,}576 = 2^{\varepsilon}$; $\varepsilon = 0{,}656$.

Die gefundenen Zahlen weichen nur wenig voneinander ab, Es ist bemerkenswerth, dass aus Vierordt's Versuchen, wenn man dieselben nach der angeführten Formel berechnet, ein Werth von ε folgt, welcher damit gut übereinstimmt, obgleich die Versuche desselben unter wesentlich verschiedenen Verhältnissen angestellt wurden. Derselbe liess zwei Bleikugeln von viel kleinerem Gewicht (36,5 mg und 56 mg) auf eine massive Zinnplatte fallen und bestimmte diejenigen Fallhöhen (h und h') für die beiden Gewichte, bei welchen der Schall gleich stark gehört wurde. Auf diese Weise ergaben sich die folgenden entsprechenden Höhen in Millimetern.

Tabelle 12.

h	h'	h/h'	h	h'	h/h'
152,5	71,2	2,142	34,0	17,8	1,910
104,2	53,6	1,944	16,9	8,9	1,899
61,6	35,6	1,730	10,4	4,5	2,311
				Mittel	1,989

Benutzt man diesen Mittelwerth, so kann man aus der Gleichung:

$$\frac{p'}{p} = \left(\frac{h}{h'}\right)^{\varepsilon}, \quad \varepsilon \text{ berechnen.}$$

Es ergibt sich die Zahl 0,622.

Mag auch diese Uebereinstimmung mehr eine zufällige

sein, so ist doch nunmehr durch subjective und objective Versuche bewiesen, dass die Schallintensität etwas schneller wächst als die Quadratwurzel der Höhe ($\varepsilon = 0{,}5$) und jedenfalls viel langsamer als die Fallhöhe selbst.

Eine nach allen Richtungen befriedigende Erklärung der bisher festgestellten Thatsachen bin ich ausser Stande zu geben. Indess will ich einige Umstände anführen, welche hierbei jedenfalls in Betracht kommen. Die den Schall bedingenden periodischen Verdichtungen der Luft rühren ausschliesslich von der Einwirkung der Platte her. Dieselbe wird durch den Stoss der Kugel in der Weise aus ihrer Gleichgewichtslage gebracht, dass die Verschiebung des getroffenen Punktes am grössten, diejenige der umliegenden Punkte um so kleiner ausfällt, je grösser ihre Entfernung von dem Mittelpunkte der Erregung ist. Die Intensität des Schalles hängt aber nicht allein von der Grösse dieser Verschiebung an sich, sondern von dem Gesammtwerthe derselben für alle Punkte der ganzen Fläche ab. Denkt man sich durch den getroffenen Punkt M eine verticale Ebene gelegt, so wird dieselbe die obere Grenzfläche der Platte bei ihrer grössten Elongation in einer Curve schneiden, welche je nach den Umständen verschieden ausfallen kann, etwa wie die Linien ABC oder $A'B'C'$ (Taf. II Fig. 3 u. 4). In beiden Fällen könnte das Product aus Fallhöhe und Gewicht der Kugel dasselbe gewesen sein. Die erste Curve kann aber einer kleineren Masse und grösseren Endgeschwindigkeit entsprechen, wie die zweite. Dabei ist es sehr wohl möglich, dass im zweiten Falle die Gesammtgrösse der Luftverdünnung grösser ist als im ersten.

Hierzu kommt noch ein anderer Umstand. Platte und Kugel sind mehr oder weniger elastisch. Also wird stets ein gewisser Bruchtheil der verlorenen Energie der Kugel wieder mitgetheilt. Bei kleinen Fallhöhen genügt dieselbe nicht, um der Kugel eine sichtbare Bewegung zu ertheilen. Bei Fallhöhen über 30 cm sprangen indess die Bleikugeln merklich zurück. Jedenfalls wird diese Energie für die Schallbewegung unwirksam, und tritt dies um so mehr ein, je grösser die Fallhöhe, und je kleiner die Masse war.

§ 7. Bei Schallquellen, welche musikalische Töne von bestimmter Höhe geben, ist es im allgemeinen nicht leicht, die zur Tonerzeugung aufgewandte Energie genauer zu messen. Am besten lässt sich dies noch bei einer durch einen continuirlichen Luftstrom angeblasenen Pfeife bewerkstelligen. Ich habe ausschliesslich eine gedackte, leicht ansprechende Holzpfeife benutzt, deren Tonhöhe durch einen verschiebbaren Stempel verändert werden konnte. An dem Stempel war ein kleiner Zeiger befestigt, welchen man auf einer an der Aussenseite der Pfeife befestigten Theilung einstellen konnte. Die Theilstriche entsprachen den halben Tönen der Reihe c' bis g''. Durch einen längeren Kautschukschlauch war die Pfeife mit dem Gebläse verbunden. Der Windkasten desselben war mit zwei Eisenplatten beschwert. Man konnte den Luftstrom leicht dadurch verstärken, dass man weitere Gewichte auf denselben stellte. Die tonerregende Energie besteht bei dieser Anordnung ausschliesslich aus dem zufliessendem Luftstrome. Als Maass derselben kann man die lebendige Kraft des Stromes für die Zeiteinheit ansehen. Ist m die in einer Secunde nach der Pfeife abfliessende Luftmenge, ω ihre constante Geschwindigkeit in der Zuleitung, so ist:

$$E = \tfrac{1}{2} m \omega^2.$$

Ist ferner ϱ die Dichtigkeit der Luft, v das in der Zeiteinheit ausfliessende Volumen, so ist:

$$m = \varrho . v.$$

Durch besondere Messungen ergab sich, dass die Dichtigkeit nicht erheblich von der Dichtigkeit der Atmosphäre abwich. Da ferner das Volumen v direct proportional der Geschwindigkeit ω ist, so ist:

$$E = \text{Const. } \omega^3.$$

Es handelte sich also noch um vergleichende Messungen von ω bei verschiedenem Druck auf den Windkasten. Nennt man V das Volumen desselben, wenn er ganz mit Luft gefüllt ist, q den Querschnitt des Zuleitungsrohrs, t die Zeit, welche die ganze Luftmenge braucht, um auszuströmen, so ist:

$$V = q . \omega . t.$$

Hierbei ist freilich die durchaus nicht zutreffende Voraussetzung gemacht, dass der Windkasten luftdicht schliesst. Es zeigte sich vielmehr, dass ein grosser Theil der Luft durch andere Oeffnungen abfloss. Um daher die Zeit t kennen zu lernen, stellte ich stets zwei Beobachtungen an, indem ich einmal die Zeit beobachtete, während welcher die Luft durch die Nebenöffnungen sich entleerte, sodann die Zeit, während welcher die Pfeife tönte, die Luft also sowohl durch die Pfeife als auch durch die übrigen Oeffnungen ausströmte.

Nennt man die beiden beobachteten Zeiten t_1 und t_2, so sind V/t_1 und V/t_2 die in den beiden Fällen in der Zeiteinheit ausfliessenden Luftvolumina, und es ist:

$$\frac{V}{t} = \frac{V}{t_2} - \frac{V}{t_1}.$$

Diese Zeitmessungen liessen sich recht genau mit Hülfe eines Chronoskops ausführen. Bei Beschwerung des Windkastens durch ein Gewicht wird der Luftstrom verstärkt. Die beiden Messungen konnten dann in derselben Weise ausgeführt werden, wie zuvor. Bei der Schwierigkeit der später zu beschreibenden Schallmessungen habe ich mich mit der Vergleichung zweier Intensitäten begnügt, entsprechend dem gewöhnlichen Druck auf den Windkasten und der Vermehrung desselben um 2,5 kg. Das hierbei allein interessirende Verhältniss der Zeiten t, welches umgekehrt proportional dem Verhältniss der Geschwindigkeiten ω ist, ergab sich bei vier zu verschiedenen Zeiten angestellten Versuchsreihen wie folgt:

1,205 1,261 1,213 1,243 Mittel: 1,2305.

Hieraus folgt das Verhältniss der aufgewandten Energien, gemessen durch die dritte Potenz des Verhältnisses der Geschwindigkeiten: 1,863.

Bei der Vergleichung der Schallintensitäten durch das Mikrophon ergaben sich Erscheinungen, welche mich anfangs sehr überraschten. Nachdem der Stempel der Pfeife auf einen bestimmten Ton eingestellt war, wurde zunächst der Ausschlag des Magnets bei dem kleineren Druck beobachtet.

Darauf wurde der Druck vergrössert und die Beobachtung wiederholt. Weiter wurden dieselben Beobachtungen bei benachbarten Tönen angestellt. Hierbei ergab sich Folgendes. Bei einzelnen Tönen brachte die Druckvergrösserung eine sehr bedeutende Vermehrung des Ausschlags, bei anderen dagegen nicht allein keine Vergrösserung, sondern oft eine recht erhebliche Verminderung desselben hervor. Dass in allen Fällen wirklich ein stärkerer Ton erzeugt worden war, konnte man ohne weiteres hören.

Nach mancherlei Versuchen fand ich die Ursache dieser merkwürdigen Erscheinungen in der Veränderung der Tonhöhe, welche, wie bekannt, durch eine Veränderung der Stärke des Luftstromes beim Anblasen der Pfeife hervorgebracht wird. Da bei meinen Versuchen die Druckunterschiede nicht sehr bedeutend waren, so war auch die Erhöhung des Tones durch Vermehrung des Drucks nur klein. Dieselbe betrug für das mittlere a' (440 Schwingungen) etwa 4 Schwingungen. Für das Ohr war diese Tonveränderung nur dann deutlich wahrnehmbar, wenn man die Töne bei schwächerem und stärkerem Druck unmittelbar auf einander folgen liess. Das Verhältniss der Tonhöhen: $\frac{111}{110} = \frac{111}{110}$ ist kleiner, als das in der Musik bei der temperirten Stimmung unberücksichtigt gelassene Comma: $\frac{81}{80}$.

Das Mikrophon zeigte sich hierbei viel empfindlicher gegen eine Veränderung der Tonhöhe als das Ohr, da unter Umständen die eben besprochene kleine Veränderung in der Tonhöhe die Wirkung auf das Mikrophon sehr bedeutend veränderte.

Um diese Thatsache genauer untersuchen zu können, stellte es sich als nothwendig heraus, die Pfeife so einzurichten, dass man noch mit Genauigkeit viel kleinere Veränderungen der Tonhöhe hervorbringen konnte, als dies durch Einstellung des Stempels auf die halben Töne möglich war. Zu dem Zweck brachte ich an der Aussenseite der Pfeife eine Millimeterscala an, auf deren Theilstriche man den Zeiger des verschiebbaren Stempels einstellen konnte. Dieselbe hatte eine Gesammtlänge von 230 mm und war so befestigt, dass eine Einstellung auf 150 dem Ton a' entsprach.

Den Ton G' erhielt man dann für 126, h' für 171. Nimmt man a' zu 440 Schwingungen an, so haben g' 392 und h' 493,9 Schwingungen. Zwischen g' und a' entspricht daher eine Verschiebung des Stempels um 1 mm einer Tonveränderung von 2 Schwingungen, zwischen a' und h' dagegen einer solchen von 2,6 Schwingungen.

Ich habe dann zunächst bei constantem Druck die Einwirkung der Töne auf das Mikrophon untersucht, indem ich jedesmal den Stempel um einen Theilstrich verschob. Es zeigte sich dabei, dass überhaupt nur diejenigen Töne einen Einfluss hervorbrachten, bei welchen der Stempel zwischen den Theilstrichen 120 und 190 eingestellt war, also etwa von g' bis c''. In diesem Intervall wechselte aber die Einwirkung sehr bedeutend, sodass man eine Reihe abwechselnder Maxima und Minima erhielt. In der folgenden Tabelle gebe ich als Beispiel zwei der hierbei erhaltenen Reihen. Unter T sind die Theilstriche zu verstehen, auf welche der Stempel während der Beobachtung eingestellt war. In den Columnen I und II sind die beobachteten Scalentheile angegeben. Bei der Reihe I befanden sich Mikrophon und Pfeife in demselben Zimmer in einer Entfernung von etwa 2 m. Bei der Reihe II war das Mikrophon in einem angrenzenden Zimmer aufgestellt, wie bei den Versuchen mit den Kugeln. Die Thür war geöffnet. Die Entfernung betrug 4 m.

Tabelle 13.

T	I	II	T	I	II	T	I	II
120	10	sehr klein	135	119	10	148	45	130
122	0		136	103	10	149	32	140
124	37		137	100	20	150	49	150
125	70		138	108	20	151	65	140
126	110		139	109	65	152	46	95
127	161		140	106	130	153	25	60
128	156		141	124	220	154	30	75
129	152		142	87	65	155	35	50
130	76	0	143	55	80	156	40	60
131	17	10	144	35	120	157	28	75
132	83	17	145	10	80	158	20	140
133	100	30	146	15	90	159	15	40
134	118	0	147	46	140	160	10	10

Man übersieht die gefundenen Resultate am besten, wenn man die Theilstriche als Abscissen, die beobachteten Scalentheile als Ordinaten aufzeichnet. Die hierbei erhaltenen Curven sind in Taf. II Fig. 5 dargestellt. In beiden Fällen erhält man Maxima und Minima mit zum Theil sehr schroffen Uebergängen.

Hiernach lassen sich die oben besprochenen Erscheinungen leicht erklären. Kleine Veränderungen der Tonhöhe können je nach den Umständen eine bedeutende Veränderung der Wirkung, bald eine Vermehrung, bald eine Verminderung hervorbringen. Da nun mit der Druckvermehrung stets eine kleine Tonerhöhung verbunden ist, so kommen zwei verschiedene Ursachen bei der Wirkung auf das Mikrophon in Betracht. Es kann dabei unter Umständen die Wirkung der Tonveränderung über diejenige der Intensitätsvergrösserung so sehr überwiegen, dass trotz des erhöhten Druckes eine Verkleinerung des Ausschlages eintritt.

Aehnliche Beobachtungsreihen, wie oben mitgetheilt, habe ich auch für den stärkeren Luftstrom angestellt. Waren sonst alle übrigen Umstände unverändert, so war die neue Curve der früheren ihrem Verlauf nach gleich; nur hatte dieselbe überall grössere Ordinaten und war um etwa zwei Theilstriche nach der Tiefe zu verschoben.

Durch die eben beschriebenen Thatsachen wird eine Vergleichung der Intensitäten ausserordentlich erschwert. Untersucht man einen Ton, welcher auf einer schroffen Uebergangsstelle von einem Maximum zu einem Minimum liegt, so kann schon die kleinste Veränderung der Tonhöhe von grösstem Einfluss sein. Am wenigsten ist dies noch zu befürchten, wenn man die Maxima aufsucht. In dieser Weise habe ich denn auch die weiteren Beobachtungen angestellt. Ich bestimmte zunächst den Ausschlag für ein Maximum bei dem kleineren Druck D_1, sodann für das entsprechende Maximum bei dem grösseren Druck D_2 und wiederholte diese Bestimmungen, bis ich mich überzeugt hatte, dass ich wirklich die richtigen Punkte gefunden hatte.

In der folgenden Tabelle sind einige Beispiele solcher Bestimmungen mitgetheilt. Die Reihen T geben wieder die

Theilstriche der Scala auf der Pfeife. Unter s sind die beobachteten Scalentheile des Galvanometers als Mittel einer grösseren Anzahl von Beobachtungen angegeben.

Tabelle 14.

D_1		D_2		D_1		D_2		D_1		D_2	
T	s	T	s	T	s	T	s	T	s	T	s
141	36	—	—	150	52	—	—	124	66	122	148
142	58,7	140	86	151	60	149	73	125	98,6	123	155,3
143	66	141	120	152	63,2	150	115,5	126	70	124	144
144	56	142	86	153	43	151	63				

Zur weiteren Berechnung wurden nur die eigentlichen Maxima, also hier z. B. für $T = \{^{143}_{141}$ die Werthe 66 und 120 benutzt. Dieselben mussten noch nach Formel (III) umgerechnet werden. Ihr Verhältniss sollte dann dem Verhältniss der Intensitäten entsprechen. In der folgenden Tabelle habe ich die hierbei erhaltenen Werthe zusammengestellt. Dieselben rühren von Beobachtungsreihen her, welche zu verschiedenen Zeiten und bei verschiedener Anordnung der Apparate erhalten wurden. Unter T sind wieder die dem kleineren und grösseren Druck entsprechenden Einstellungen des Stempels zu verstehen. Die zweite Reihe gibt das Verhältniss der Intensitäten.

Tabelle 15.

T	J/J'	T	J/J'
125—123	1,838	145—143	2,029
133—131	2,062	145—143	1,833
134—132	1,945	152—150	2,059
143—141	2,041	164—162	1,872

Das berechnete Verhältniss der Energie betrug: 1,863. Die meisten Werthe der beobachteten Intensitäten sind etwas grösser, ohne allzu sehr davon abzuweichen. Es scheint daher, dass innerhalb gewisser Grenzen eine Vergrösserung der Energie eine entsprechende Vergrösserung der Schallstärke hervorbringt. Dass dies bei sehr bedeutenden Druckveränderungen nicht mehr der Fall ist, ist durch Versuche

von Wertheim[1]) und Emsmann[2]) bewiesen, welche gezeigt haben, dass bei sehr bedeutend gesteigertem Druck die Pfeifen überhaupt nicht mehr ansprechen.

Zum Schluss noch einige Bemerkungen über die grossen Verschiedenheiten, welche benachbarte Töne bei ihrer Einwirkung auf die Magnetnadel zeigen. Ausser der absoluten Grösse der Ausschläge ist das ganze Verhalten der Magnetnadel den einzelnen Tönen gegenüber bemerkenswerth. Bei einigen derselben (hauptsächlich den Maximis entsprechend) wird die Magnetnadel schnell und gleichmässig um eine bestimmte Strecke abgelenkt und würde wahrscheinlich sehr bald bei constantem Tönen der Pfeife in einer neuen Gleichgewichtslage zur Ruhe kommen. In diesem Falle tritt wohl die § 1 charakterisirte, gleichmässige Widerstandsvergrösserung infolge des regelmässigen Mitschwingens der Mikrophonplatte am reinsten ein. Bei anderen Tönen (den Minimis entsprechend) beginnt die Magnetnadel ebenfalls sich zu bewegen, wird aber dann plötzlich in ihrer Bahn aufgehalten. Die Schallwellen, welche sich in einem geschlossenen Raum sehr schnell zu einem System stehender Wellen combiniren, heben sich in ihrer Wirkung zum grossen Theil auf. Das Mikrophon würde sich also in der Nähe einer Knotenstelle befinden. Bei Tönen, welche zwischen nahe benachbarte Maxima und Minima fallen, ist die Unsicherheit in der Bewegung der Magnetnadel charakteristisch. Die Bewegung beginnt. Die Magnetnadel wird scheinbar aufgehalten, als ob sie gegen ein festes Hinderniss stiesse. Bei längerem Andauern des Tones setzt sie sich von neuem in Bewegung u. s. w. Es ist bei solchen Uebergangstönen überhaupt schwierig, die ersten Ausschläge festzustellen, und jedenfalls nicht zu verwundern, wenn dieselben bei Wiederholung des Versuchs andere Werthe zeigen. Für die Maxima und Minima stimmten dieselben gewöhnlich recht gut überein.

Ich habe soeben schon auf einen Theil der Ursachen hingewiesen, welche bei diesen Erscheinungen mitwirken.

---

1) Wertheim, Pogg. Ann. **77.** p. 427—444. 1849.

2) Emsmann, Pogg. Ann. **132.** p. 650—654. 1867.

Indem ich mir hierüber noch weitere Untersuchungen vorbehalte, will ich nur noch kurz bemerken, dass jedenfalls die folgenden Umstände in Betracht zu ziehen sind:

1. Die eigenthümliche Construction des benutzten Mikrophons in seiner Eigenschaft als Resonator. Hierauf ist zunächst zurückzuführen, dass überhaupt nur ein kleines, begrenztes Stück der ganzen Tonreihe wirksam ist.

Wie sich die Töne in tieferen Octaven verhalten, habe ich nicht untersucht. Es lässt sich aber nach den an Klaviertönen (s. oben p. 233) angestellten Beobachtungen annehmen, dass sich auch dort ähnliche Resonanzregionen finden werden.

2. Die Gestaltung des Beobachtungsraumes. Hierfür ist besonders charakteristisch der Vergleich der Reihen I und II der Tabelle 13 und Taf. II Fig. 5. Die Resonanzregion fängt bei der ersten Reihe schon bei tieferen Tönen an; ihre Hauptmaxima liegen ebenfalls tiefer, wie bei der zweiten Reihe.

3. Die relative Stellung der Tonquelle und des Apparats, sowie das Vorhandensein kleinerer, den Schall reflectirender Körper. Auch hierdurch, wie durch die Wände des Zimmers, wird die Bildung complicirter Systeme von Interferenzerscheinungen sehr wahrscheinlich.

4. Kleine Verschiebungen der Maxima und Minima, welche sich bei mehrstündigen Beobachtungsreihen zeigten, deuten darauf hin, dass auch die Beschaffenheit der Luft, insbesondere Temperaturveränderungen von Einfluss sein können.

Jedenfalls ist es nicht zweifelhaft, dass man in dem Mikrophon einen Apparat besitzt, welcher alle bisher benutzten objectiven Vorrichtungen zur Untersuchung des Schalles an Empfindlichkeit weit übertrifft.

Halle a. S., den 25. März 1881.

III. *Ueber die von einer Influenzmaschine zweiter Art gelieferte Electricitätsmenge und ihre Abhängigkeit von der Feuchtigkeit;* *von Eduard Riecke.*

(Aus den Gött. Nachr. vom 2. Febr. 1881 mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

Die folgenden Beobachtungen beziehen sich auf eine Electromaschine zweiter Art mit entgegengesetzt rotirenden Scheiben. Es wurden bei denselben die beiden vorderen horizontalen Conductoren der Maschine metallisch miteinander verbunden. In den Schliessungskreis wurde die Tangentenbussole eingeschaltet, welche von Weber in den electrodynamischen Maassbestimmungen[1]) beschrieben worden ist. Der diametrale Conductor war entfernt, die beiden hinteren verticalen Conductoren durch einen Messingbügel verbunden. Der mittlere Abstand der beiden Scheiben betrug 1,34 mm, der mittlere Abstand der vorderen Spitzen von der Oberfläche der vorderen Scheibe betrug 4,1 mm, der mittlere Abstand der hinteren Spitzen von der Oberfläche der hinteren Scheibe 5,4 mm. Die Drehung der Maschine geschah mit der Hand, wobei die Geschwindigkeit nach den Schlägen eines Secundenzählers regulirt wurde. Eine Umdrehung der Kurbel war gleich 5,0033 Umdrehungen der vorderen und gleich 5,0058 Umdrehungen der hinteren Scheibe.

Es wurde zuerst eine Reihe von Beobachtungen angestellt, welche den Zweck hatten, die bei verschiedenen Drehungsgeschwindigkeiten entwickelte Electricitätsmenge zu bestimmen. Bei diesen Beobachtungen blieben weder die Temperaturverhältnisse noch die Feuchtigkeit der Luft constant; um eine vollständigere Kenntniss von den Eigenschaften der Maschine zu gewinnen, war es daher nothwendig, über den Einfluss jener beiden Elemente durch eine besondere Versuchsreihe Aufklärung zu gewinnen. Die Feuchtigkeitsverhältnisse der Luft in dem Beobachtungsraume, einem Zimmer von etwa 40 cbm Rauminhalt, wurden geändert theils durch Verdampfen von ausgesprengtem Wasser,

1) Weber, Abh. d. math.-phys. Cl. d. K. s. Ges. d. Wiss. 3. p. 289. 1846.

theils durch Einlassen von frischer Luft durch Oeffnung der Fenster und Thüren. Dabei konnten natürlich stärkere Schwankungen der Temperatur nicht vermieden werden; es zeigte sich ferner, dass bei raschem Wechsel der Feuchtigkeit und Temperatur die Maschine den neuen Verhältnissen nicht sofort sich anpasst, sondern oft noch längere Zeit in einem den früheren Verhältnissen entsprechenden Zustande verharrt. Beide Umstände beeinträchtigen die Brauchbarkeit der erhaltenen Resultate. Eine genauere Prüfung des Gesetzes, durch welches ich meine Beobachtungen darzustellen versucht habe, mit vollkommeneren experimentellen Einrichtungen ist daher noch zu wünschen.

Mit Bezug auf die Ausführung der Beobachtungen möge Folgendes bemerkt werden. Der Magnetspiegel, welcher im Mittelpunkte des Ringes der Tangentenbussole aufgehängt war, besass eine Schwingungsdauer von 2,3 Secunden; seine Schwingungen waren durch einen denselben umgebenden Kupferring so stark gedämpft, dass das Verhältniss zweier aufeinander folgender Schwingungen 1,94 betrug. Die Stellung des Ringes der Tangentenbussole wurde geprüft, indem der Strom eines Daniell'schen Elementes unter Einschaltung eines Widerstandes von 26100 S.-E. in der einen und in der entgegengesetzten Richtung durch denselben hindurchgeleitet wurde. Es ergab sich dabei eine Ablenkung nach der einen Seite von 3° 19,84′, nach der anderen eine solche von 3° 19,74′, woraus sich ergibt, dass die Abweichung der Ebene des Ringes von dem magnetischen Meridian vernachlässigt werden kann. Für den Torsionscoëfficienten des Coconfadens wurde gefunden $\Theta = 0{,}00244$. Die Stromstärke im magnetischen Maasse ergibt sich aus dem Ablenkungswinkel φ mit Hülfe der Formel:

$$i = \frac{T}{262{,}1}(1 + \Theta)\operatorname{tg}\varphi.$$

Für die Horizontalintensität im Mittelpunkte der Tangentenbussole ergab sich aus zwei sehr gut übereinstimmenden Beobachtungen, bei welchen der Magnetspiegel der Tangentenbussole als Hülfsnadel diente, der Werth 1,956. Die Ablenkungen, welche durch den Strom der Influenzmaschine

hervorgerufen wurden, sind bestimmt, indem von 7 zu 7 Secunden der Stand des Magnetspiegels mit Fernrohr und Scala beobachtet wurde. Aus einer grösseren Reihe solcher Standbeobachtungen wurde mit Rücksicht auf das Dämpfungsverhältniss die mittlere Ablenkung berechnet. Die relative Feuchtigkeit wurde mit Hülfe zweier zu beiden Seiten der Maschine aufgestellter Hygrometer von gut übereinstimmendem Gange gemessen.

Es möge beispielsweise das Protocoll einer Beobachtungsreihe mitgetheilt werden.

Mittwoch, den 12. Februar 1879.

Umdrehungszahl d. Kurbel = ½
Relative Feuchtigkeit . . = 58,5%
Temperatur . . . . . = 19,8°
Ruhelage d. Magnetspiegels = 398,8

Drehung positiv.		Standbeobacht.	
315,8	314,8	319,7	316,8
313,3	315,5	314,0	317,8
319,5	318,6	310,8	317,2
312,2	311,8	316,8	319,1
315,0	311,0	317,6	311,9
311,0	310,8	313,6	313,5
318,2	—	311,0	315,5
—	—	310,8	319,3
—	—	317,0	—
—	—	312,5	—
314,8	313,6	313,8	317,3

Hauptmittel = 314,9.

Drehung negativ.		Standbeobacht.		
481,8	479,6	474,3	472,5	474,6
480,3	477,3	479,2	479,4	471,2
476,5	485,0	474,0	475,6	482,0
474,9	476,9	478,2	480,3	475,0
475,7	—	478,5	—	477,0
480,2	479,6	479,0	—	477,0
477,4	473,6	—	—	483,3
477,6	478,5	477,7	478,1	477,4

Hauptmittel = 477,9.

Ruhelage des Magnetspiegels . . . . . = 397,8
Temperatur . . . . . = 19,3
Relative Feuchtigkeit . = 60,0
Entfernung von Spiegel zu Scala . . . . . = 2595 mm

Hieraus ergibt sich:

$$i = 0{,}000\,115\,7.$$

Die Umdrehungszahl der vorderen Scheibe ist gleich 2,5016; wird die in mechanischem Maass ausgedrückte Stromstärke durch diese Umdrehungszahl dividirt, so erhält man die während einer Umdrehung der Scheibe durch den Querschnitt des Verbindungsdrahtes strömende Menge positiver Electricität in electrostatischen Einheiten. Wird diese, wie im Folgenden immer, durch e bezeichnet, so ergibt sich aus dem vorliegenden Beispiele:

$$e = 71{,}93 \times 10^6.$$

In der folgenden Tabelle sind die Resultate derjenigen Beobachtungsreihen, welche zur Ermittelung des Einflusses der Umdrehungsgeschwindigkeit angestellt worden waren, zusammengestellt. Hierbei bezeichnet ω die Umdrehungszahl der vorderen Scheibe, ϱ die relative Feuchtigkeit, t die Temperatur.

Tag der Beobacht.	ω	ϱ	t	$e.10^{-5}$	Tag der Beobacht.	ω	ϱ	t	$e.10^{-5}$
12/2 79.	0,625	0,54	20,7	69,7	24/2 79.	0,625	0,42	19,4	74,0
	1,251	0,55	20,7	71,9		1,251	0,40	21,7	68,7
	2,502	0,59	19,5	71,9		2,502	0,40	21,6	67,1
14/2 79.	0,625	0,47	21,2	71,7		5,003	0,43	21,1	71,4
	1,251	0,46	23,4	69,9	26/2 79.	0,625	0,39	22,6	72,5
	2,502	0,45	25,1	68,0		1,251	0,40	23,2	72,4
	5,003	0,48	24,7	67,4		2,502	0,41	23,1	74,1
18/2 79.	0,625	0,49	18,5	70,6		5,003	0,44	22,6	74,5
	1,251	0,53	18,1	71,1	28/2 79.	0,625	0,34	24,2	70,9
	2,502	0,55	17,5	71,6		1,251	0,36	24,7	71,7
	5,003	0,58	16,9	73,8		2,502	0,39	24,3	73,9
20/2 79.	0,625	0,41	21,3	71,0		5,003	0,44	23,5	74,7
	1,251	0,45	21,4	70,4	4/3 79.	0,625	0,41	21,3	75,1
	2,502	0,47	21,1	70,9		1,251	0,43	22,0	72,6
	5,003	0,51	20,6	72,5		2,502	0,45	22,5	72,8

Wenn aus sämmtlichen bei gleicher Rotationsgeschwindigkeit angestellten Beobachtungen das Mittel genommen wird, so ergibt sich die folgende Zusammenstellung:

ω	ϱ	t	$e.10^{-5}$
0,625	0,43	21,1	71,9
1,251	0,45	21,9	71,1
2,502	0,46	21,8	71,3
5,003	0,48	21,6	72,4

Hiernach dürfte die durch eine Umdrehung gelieferte Electricitätsmenge e von der Umdrehungszahl im wesentlichen als unabhängig zu betrachten sein.

Es mögen nun auch die Resultate der zweiten Beobachtungsreihe, welche zur Ermittelung des Einflusses der Feuchtigkeit angestellt worden war, zusammengestellt werden; f bezeichnet hierbei die aus relativer Feuchtigkeit und Temperatur berechnete absolute Feuchtigkeit.

1. Umdrehungszahl der vorderen Scheibe 0,625.

Tag der Beobacht.	ϱ	t	f	$e.10^{-5}$	Tag der Beobacht.	ϱ	t	f	$e.10^{-5}$
25/3 79.	0,38	22,5	7,7	70,2	26/3 79.	0,39	17,4	5,7	70,6
	0,38	24,2	8,2	72,7		0,39	18,5	6,2	70,8
	0,38	24,1	8,3	70,0		0,40	19,0	6,4	69,2
	0,34	19,2	5,6	70,6		0,48	18,6	7,6	67,3
	0,35	20,8	6,3	73,8		0,51	18,4	8,0	64,9
	0,36	21,4	6,7	67,7		0,53	18,2	8,2	64,2
	0,51	20,0	8,7	61,9		0,58	17,7	8,8	38,8
	0,54	19,9	9,2	54,9		0,59	17,6	8,9	30,6
	0,56	19,8	9,4	37,0		0,60	17,5	8,9	36,2
	0,60	19,0	9,7	39,1	28/3 79.	0,66	19,5	11,0	31,4
	0,61	18,9	9,8	44,3		0,66	19,5	11,1	20,4
	0,62	18,6	9,8	41,2		0,67	19,4	11,1	31,6

2. Umdrehungszahl der vorderen Scheibe 1,251.

Tag der Beobacht.	ϱ	t	f	$e.10^{-5}$	Tag der Beobacht.	ϱ	t	f	$e.10^{-5}$
28/3 79.	0,40	22,8	8,0	70,0	31/3 79.	0,44	25,2	10,2	74,8
	0,42	22,7	8,3	68,7		0,45	25,5	10,5	74,3
	0,43	22,4	8,6	71,9		0,46	25,5	10,7	78,0
	0,54	21,0	9,8	62,1		0,59	24,4	12,9	59,8
	0,58	20,9	10,4	48,3		0,61	24,4	13,4	62,1
	0,60	21,0	10,7	38,4		0,62	24,2	13,6	34,3
	0,64	20,2	11,1	30,6		0,60	19,0	9,6	74,2*
	0,66	19,9	11,0	36,1		0,60	19,7	10,1	78,8*
	0,66	19,5	11,0	30,3		0,61	20,0	10,5	79,1*
					1/4 79.	0,65	22,0	12,5	37,5
						0,65	22,1	12,8	36,1
						0,66	22,1	12,9	39,8

3. Umdrehungszahl der vorderen Scheibe 2,502.

Tag der Beobacht.	ϱ	t	f	$e.10^{-5}$	Tag der Beobacht.	ϱ	t	f	$e.10^{-5}$
1/4. 79.	0,47	23,2	9,6	71,4	3/4 79.	0,58	22,0	11,1	69,0
	0,48	24,7	10,7	68,9		0,58	21,6	10,9	71,7
	0,48	25,0	11,1	72,2		0,58	21,5	10,9	73,4
	0,57	23,8	12,1	80,8*		0,61	19,5	10,2	39,5
	0,59	24,0	12,6	65,1		0,63	20,2	11,0	47,7
	0,61	24,0	13,1	65,9		0,64	20,6	11,4	55,5
	0,60	19,8	10,2	79,6*		0,66	18,6	10,5	67,0*
	0,62	21,2	11,5	78,7*		0,67	18,8	10,8	48,7
	0,64	21,8	12,1	76,8*		0,68	18,8	10,9	38,5
2/4. 79.	0,63	18,7	10,2	76,4*		0,66	17,7	10,0	56,4
	0,62	20,2	10,8	76,2*		0,68	18,0	10,5	48,6
	0,60	21,0	10,9	77,2*		0,69	18,3	10,7	41,8
	0,67	19,9	11,5	54,4		0,74	18,6	11,7	21,9
	0,68	20,3	12,0	50,8		0,75	18,6	11,9	23,3
	0,68	20,6	12,2	52,2		0,75	18,7	11,9	23,9
	0,72	20,6	12,8	21,5					
	0,72	20,6	12,9	25,9					

Dass der Einfluss der Feuchtigkeit auf die von der Maschine gelieferte Electricitätsmenge ein sehr bedeutender ist, ergibt sich aus der Betrachtung dieser Tabellen ohne weiteres. Um zu einer genaueren Bestimmung desselben zu gelangen, kann man davon ausgehen, dass die Electricitätsmenge e eine Function der absoluten Feuchtigkeit und der Temperatur ist. Um diese Function zu ermitteln, kann man zunächst alle diejenigen Beobachtungen vereinigen, welche sich auf dieselbe Temperatur beziehen, und mit Hülfe derselben die Electricitätsmenge e als Function der absoluten Feuchtigkeit darstellen. Sodann würden die in der gefundenen Function auftretenden Coëfficienten durch Vergleichung der auf verschiedene Temperaturen sich beziehenden Beobachtungsreihen in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt werden. Man kann aber auch vermuthen, dass die Electricitätsmenge e wesentlich nur abhängig sei von der relativen Feuchtigkeit ϱ, sodass, wenn man e als Function von ϱ darstellt, die auftretenden Coëfficienten mit der Temperatur nur noch in geringerem Grade sich ändern. Wenn man von dieser Annahme ausgeht, so wird man sich darauf beschränken, aus den bei derselben relativen Feuchtigkeit erhaltenen Werthen von e das Mittel zu nehmen und diesen Mittelwerth durch eine Function von ϱ auszudrücken. Um für die weitere Verfolgung der beiden angedeuteten Wege eine bequemere Grundlage zu gewinnen, wurden die bei den drei verschiedenen Rotationsgeschwindigkeiten erhaltenen Beobachtungen in zwei Tabellen geordnet, von welchen die eine nach steigenden Werthen der absoluten, die andere nach steigenden Werthen der relativen Feuchtigkeit fortschritt.

Die Untersuchung der nach den Werthen der absoluten Feuchtigkeit geordneten Tabellen zeigte, dass die Beobachtungen zur Berechnung mehrerer Werthreihen von e zu unvollständig waren. Es wurde daher nur für die Umdrehungszahl 0,625 eine Werthreihe aufgestellt, indem die vorliegenden Beobachtungen auf eine gewisse Mitteltemperatur bezogen wurden unter Ausschluss aller derjenigen, welche bei einer vom Mittel um mehr als 0,5° abweichenden Temperatur angestellt waren.

Auf diese Weise ergab sich die folgende Tabelle:

Umdrehungszahl 0,625. Temperatur 18,9.

f	$e.10^{-5}$		f	$e.10^{-5}$	
	beob.	ber.		beob.	ber.
5,5	70,6	76,8	9,7	39,1	44,1
6,2	70,8	72,4	9,8	42,7	43,1
6,4	69,2	71,1	11,0	31,4	31,4
7,6	67,3	62,5	11,1	26,0	30,3
8,0	64,9	59,4			

Will man die beobachteten Werthe von $e.10^{-5}$ durch eine nach Potenzen von f fortschreitende Reihe darstellen, so kann man dabei die höchst wahrscheinliche Annahme benutzen, dass der Differentialquotient de/df für $f = 0$ verschwindet; beschränkt man sich dann auf das erste Glied der Entwickelung, so ergibt sich:

$$e = e_0 - k.f^2,$$

wo dann e_0 diejenige Electricitätsmenge darstellt, welche bei Abwesenheit aller Feuchtigkeit erhalten würde. In dieser Weise sind die berechneten Werthe der vorhergehenden Tabelle erhalten, und zwar mit Hülfe der Formel:

$$e.10^{-5} = 92{,}0 - 0{,}51\,.f^2.$$

Die nach steigenden Werthen der relativen Feuchtigkeit geordneten Tabellen sind im Folgenden für die drei verschiedenen Umdrehungsgeschwindigkeiten zusammengestellt.

$\omega = 0{,}625$		$\omega = 1{,}251$		$\omega = 2{,}502$		$\omega = 0{,}625$		$\omega = 1{,}251$		$\omega = 2{,}502$	
φ	$e.10^{-5}$	φ	$e.10^{-5}$	φ	$e.10^{-5}$	φ	$e.10^{-5}$	φ	$e.10^{-5}$	φ	$e.10^{-5}$
0,34	70,6	0,40	70,0	0,47	71,4	0,59	30,6	0,65	36,1	0,64	76,8*
0,35	73,8	0,42	68,7	0,48	68,9	0,60	36,2	—	37,5	—	55,5
0,36	67,7	0,43	71,9	—	72,2	—	39,1	0,66	30,8	0,66	67,0*
0,38	70,0	0,44	74,8	0,57	80,8*	0,61	44,3	—	36,1	—	56,4
—	70,2	0,45	74,3	0,58	71,7	0,62	41,2	—	39,9	0,67	54,4
—	72,7	0,46	78,0	—	69,0	0,66	31,4	—	—	—	48,7
0,39	70,6	0,54	62,1	—	73,4	—	20,4	—	—	0,68	50,8
—	70,8	0,58	48,3	0,59	65,1	0,67	31,6	—	—	—	52,2
0,40	69,2	0,59	59,8	0,60	79,6*	—	—	—	—	—	88,5
0,48	67,8	0,60	74,2*	—	77,2*	—	—	—	—	—	48,6
0,51	64,9	—	78,8*	0,61	65,9	—	—	—	—	0,69	41,8
—	61,9	—	38,4	—	89,5	—	—	—	—	0,72	21,5
0,53	64,2	0,61	62,1	0,62	78,7*	—	—	—	—	—	25,9
0,54	54,9	—	79,1*	—	76,2*	—	—	—	—	0,74	21,9
0,56	87,0	0,62	34,3	0,63	76,4*	—	—	—	—	0,75	23,3
0,58	38,8	0,64	30,6	—	47,7	—	—	—	—	—	23,9

Zum Zwecke der weiteren Verwerthung wurden die in dieser Tabelle enthaltenen Werthpaare von e und ϱ graphisch dargestellt und auf Grund der Zeichnung die benachbarten Werthpaare von e und ϱ ersetzt durch die zugehörigen Mittelwerthe. Auf diese Weise entstanden die folgenden Tabellen.

Umdrehungszahl der vorderen Scheibe $\omega = 0{,}625$.

ϱ	$e \cdot 10^{-5}$ beob.	$e \cdot 10^{-5}$ ber.	ϱ	$e \cdot 10^{-5}$ beob.	$e \cdot 10^{-5}$ ber.
0,35	70,7	77,0	0,54	54,9	52,2
0,39	70,6	72,6	0,59	38,2	43,8
0,48	67,3	61,2	0,66	27,8	31,1
0,52	63,7	55,4			

Die berechneten Werthe sind erhalten mit Hülfe der Formel:

$$e \cdot 10^{-5} = 94{,}8 - 146 \cdot \varrho^2.$$

Bei Abwesenheit aller Feuchtigkeit würde die durch eine Umdrehung entwickelte Menge positiver Electricität $94{,}8 \times 10^5$ electrostatische Einheiten betragen haben, in guter Uebereinstimmung mit dem früher gefundenen Werth $92{,}0 \times 10^5$. Der Bruch $94{,}8 / 146$ gibt das Quadrat der relativen Feuchtigkeit, bei welcher die Wirksamkeit der Maschine aufhören würde; für diese selbst berechnet sich daraus der Werth 0,81.

Umdrehungszahl der vorderen Scheibe $\omega = 1{,}251$.

ϱ	$e \cdot 10^{-5}$ beob.	$e \cdot 10^{-5}$ ber.	ϱ	$e \cdot 10^{-5}$ beob.	$e \cdot 10^{-5}$ ber.
0,42	70,2	76,4	0,60	38,4	46,4
0,45	75,7	72,2	0,61	48,2	44,5
0,54	62,1	57,5	0,64	30,6	38,3
0,58	48,3	50,4	0,65	36,8	36,4
0,59	59,8	48,4	0,66	35,4	34,0

Die berechneten Werthe sind erhalten mit Hülfe der Formel:

$$e \cdot 10^{-5} = 105{,}1 - 163 \cdot \varrho^2.$$

Die für $\varrho = 0$ und $e = 0$ auftretenden Grenzwerthe der der Electricitätsmenge und der relativen Feuchtigkeit werden hiernach:

$$e_0 = 105{,}1 \times 10^5 \text{ und } \varrho_0 = 0{,}80.$$

Umdrehungszahl der vorderen Scheibe $\omega = 2{,}502$.

ϱ	$e \cdot 10^{-5}$ beob.	$e \cdot 10^{-5}$ ber.	ϱ	$e \cdot 10^{-5}$ beob.	$e \cdot 10^{-5}$ ber.
0,48	70,8	75,3	0,67	51,5	45,7
0,58	71,4	61,0	0,68	48,8	43,9
0,59	65,1	59,3	0,69	41,8	42,1
0,61	52,7	56,1	0,72	23,7	36,4
0,63	47,7	52,7	0,75	23,0	30,6
0,65	55,9	49,3			

Die Werthe sind berechnet nach der Formel:

$$e \cdot 10^{-5} = 106{,}3 - 135 \cdot \varrho^2.$$

Hiernach werden die Grenzwerthe der Electricitätsmenge und der relativen Feuchtigkeit:

$$e_0 = 106{,}3 \times 10^5, \quad \varrho_0 = 0{,}89.$$

Die Fig. 6—8 Taf. II enthalten eine Zusammenstellung der aus den angeführten Gleichungen sich ergebenden Curven mit den beobachteten Werthen. Fig. 6 Taf. II gibt eine Zusammenstellung der für die drei Umdrehungszahlen gefundenen Curven.

Mit Bezug auf die vorhergehenden Tabellen muss noch bemerkt werden, dass bei ihrer Berechnung alle diejenigen Beobachtungen, welche in den früheren Tabellen mit einem Sternchen bezeichnet worden sind, vollständig ausgeschlossen wurden. Alle in dieser Weise ausgezeichneten Werthe von e haben eine abnorme Grösse, wie sie bei den entsprechenden Feuchtigkeitsgraden nicht wohl vorkommen kann. Diese ungewöhnlich grossen Electricitätsmengen traten auf, wenn kurz zuvor durch Oeffnen der Fenster und Thüren des Beobachtungszimmers frische Luft in dasselbe eingelassen war. Es scheint, dass die Maschine durch den Zug der trockneren Luft in einen Zustand grösserer Wirksamkeit versetzt wurde, welcher noch anhielt, auch nachdem die Luft durch verdampfendes Wasser wieder einen höheren Feuchtigkeitsgrad erreicht hatte.

Im Mittel ergibt sich aus den drei Beobachtungsreihen für die Abhängigkeit der Electricitätsmenge von der relativen Feuchtigkeit die Gleichung:

$$e \cdot 10^{-5} = 102{,}1 - 148 \cdot \varrho^2.$$

Die zuerst besprochenen Beobachtungen hatten zu dem Resultate geführt, dass die Electricitätsmenge e von der Umdrehungszahl im wesentlichen als unabhängig betrachtet werden kann.

Nehmen wir aus den für die vier verschiedenen Umdrehungszahlen gefundenen Werthen das Mittel, so ergibt sich die Electricitätsmenge $71{,}7 \times 10^6$ entsprechend einer relativen Feuchtigkeit 0,45; wenden wir auf diese Zahlen die vorhergehende Formel an, so ergibt sich für die bei Abwesenheit aller Feuchtigkeit auftretende Electricitätsmenge die Gleichung:

$$e_0 . 10^{-6} = 71{,}7 + 148 \times 0{,}45^2,$$

somit:

$$e_0 = 101{,}6 \times 10^6.$$

Als Resultat der Untersuchung können demnach die folgenden Sätze ausgesprochen werden.

1. Die durch eine Umdrehung der Maschine gelieferte Menge e von positiver Electricität ist von der Umdrehungszahl im wesentlichen unabhängig.

2. Dem lufttrokenen Zustand entspricht eine Electricitätsmenge e_0 von 102×10^6 electrostatischen Einheiten.

3. Die Abhängigkeit der Electricitätsmenge e von der relativen Feuchtigkeit ϱ kann in erster Annäherung dargestellt werden durch den Ausdruck:

$$e . 10^{-6} = 102 - 148 . \varrho^2.$$

Eine Ergänzung finden diese Sätze in den Beobachtungen von Rosetti.[1]) In der umfassenden Arbeit, in welcher derselbe die Maassbeziehungen des Stromes einer Electromaschine erster Art untersucht hat, finden sich vier Beobachtungsreihen, welche sich auf vier verschiedene Hygrometerstände beziehen. Die in denselben mitgetheilten Beobachtungen wurden durch eine allerdings etwas unsichere graphische Interpolation auf gleiche Umdrehungsgeschwindigkeiten reducirt und daraus die folgende Tabelle für die Werthe von $e . 10^{-6}$ gewonnen.

---

1) Rosetti, Pogg. Ann. **154**, p. 507. 1875.

ω	Relative Feuchtigkeit			
	0,35	0,49	0,54	0,69
2	162,9	156,2	127,1	110,9
3	154,4	156,7	131,9	113,2
4	154,6	166,3	146,9	118,7
5	162,0	165,1	157,5	130,5
6	169,4	159,0	159,3	143,4
7	170,4	158,1	160,4	146,9

Es ergibt sich aus dieser Tabelle, dass die Electricitätsmenge e namentlich bei höheren Feuchtigkeitsgraden mit wachsender Umdrehungszahl zunimmt; in geringerem Grade und daher nicht mit derselben Sicherheit lässt sich ein solches Verhalten auch bei der von mir untersuchten Electromaschine zweiter Art erkennen. Es würde daraus folgen, dass in der Gleichung:

$$e = e_0 - \alpha . \varrho^2,$$

durch welche die Electricitätsmenge e in ihrer Abhängigkeit von der relativen Feuchtigkeit dargestellt wird, der Coëfficient α nicht constant ist, sondern mit wachsender Umdrehungsgeschwindigkeit abnimmt.

Die bei einer Umdrehung der vorderen Scheibe aus dem einen der horizotalen Conductoren von den Spitzen zur Scheibe überströmende Menge positiver Electricität ist nach dem Vorhergehenden gleich e. Während einer halben Umdrehung strömt über die Electricitätsmenge $\frac{1}{2}e$, und diese genügt, um die vorher negative Ladung der Scheibe in eine ebenso starke positive zu verwandeln. Daraus ergibt sich, dass sobald der stationäre Zustand der Maschine eingetreten ist, auf dem einen der durch die horizontalen Conductoren geschiedenen Halbringe der vorderen Scheibe die Electricitätsmenge $+\frac{1}{2}e$ auf dem anderen die Electricitätsmenge $-\frac{1}{2}e$ sich befindet.

Bei der Maschine, an welcher die vorliegenden Beobachtungen angestellt worden sind, hat der der Breite der Spitzenkämme entsprechende Ring einen inneren Halbmesser von 112, einen äusseren Halbmesser von 200 mm. Nimmt man, was in Wirklichkeit allerdings nicht genau zutrifft, an, dass die Electricitäten mit gleichmässiger Dichtigkeit auf

den beiden Halbringen ausgebreitet sind, so ergibt sich, dass auf 1 qmm 58 Einheiten positiver beziehungsweise negativer Electricität kommen.

Wenn aber auf diese Weise die Vertheilung der Electricität auf den beiden Scheiben der Maschine bestimmt ist, so ist die Möglichkeit der Berechnung der von den Scheiben der Maschine ausgeübten electrischen Kräfte und damit die Grundlage für eine vollständige Theorie der Maschine gewonnen.

IV. *Ueber die Vertheilung der Electricität auf der Oberfläche bewegter Leiter; von H. R. Hertz.*

Werden electrisch geladene Leiter gegeneinander bewegt, so ändert sich die Vertheilung der freien Electricität an der Oberfläche derselben von Augenblick zu Augenblick. Diese Aenderung bedingt Strömungen im Inneren der Leiter, welche ihrerseits wieder Potentialdifferenzen zur Voraussetzung haben, sobald der specifische Widerstand des Leiters nicht als verschwindend klein angenommen wird. Hieraus lassen sich die Folgerungen ziehen:

1) Dass die Vertheilung der Electricität auf der Oberfläche bewegter Leiter in jedem Augenblick eine andere ist als auf der Oberfläche ruhender, übrigens in gleicher Lage sich befindender Leiter, dass insbesondere das Potential auf der Oberfläche und also auch im Inneren nicht mehr constant ist, und dass also ein bewegter Hohlkörper sein Inneres nicht völlig vor dem äusseren Einfluss schirmt.

2) Dass die Bewegung geladener Leiter mit beständiger Wärmeentwickelung verbunden ist, dass also continuirliche Bewegungen solcher Leiter nur möglich sind bei Zuführung äusserer Arbeit, und dass unter dem Einfluss nur innerer Kräfte ein System solcher Leiter zur Ruhe kommen muss.

Die Abänderungen, welche die Bewegung der Leiter an den Folgerungen der Electrostatik nöthig macht, sind besonders auffällig in den Fällen, in welchen sich die geome-

trische Oberfläche der Leiter nicht ändert, also bei Rotationskörpern, die um ihre Axe rotiren. Solche Körper (ebenso Flüssigkeitsstrahlen) werden bestrebt sein, in ihrer Nähe befindliche electrische Körper der eigenen Bewegung folgen zu lassen.

Die Art und Grösse der angedeuteten Erscheinungen soll im Folgenden der Rechnung unterzogen werden.

Bei Aufstellung der Differentialgleichungen machen wir die Annahme, dass die einzig mögliche Bewegungsart der Electricität in einem Leiter der electrische Strom sei. Verschwindet also ein Quantum freier Electricität an einem Orte A und tritt an einem anderen B wieder auf, so statuiren wir ein Stromsystem zwischen A und B, nicht eine Bewegung der freien Electricität von A nach B. Das ausdrückliche Hervorheben dieser Voraussetzung ist deshalb nicht überflüssig, weil sie einer naheliegenden Annahme widerspricht. Wird ein electrischer Pol über eine ebene Platte in gleichbleibendem Abstande hingeführt, so folgt ihm die einmal erregte Electrisirung, und die nächstliegende und auch wohl übliche Anschauung ist die, dass die materiell gedachte Electricität das Folgende sei, welche Annahme wir aber verwerfen zu Gunsten der oben genannten. Wir sehen ferner ab von allen Inductionswirkungen der erregten Ströme, was immer erlaubt sein wird, sobald nicht die Geschwindigkeit der bewegten Leiter von der Ordnung der Lichtgeschwindigkeit ist.

Seien u, v, w die Strömungscomponenten nach den Axen der x, y, z; φ das Gesammtpotential, h die Oberflächendichtigkeit, $\varkappa$ der specifische Widerstand eines Leiters, alles gemessen im absoluten, electrostatischen Maasse. $\varkappa$ ist also eine Zeit, und zwar die Zeit, in welcher eine im Inneren des Leiters beliebig vertheilte Electricitätsmenge auf ihren $e^{4\pi}$ten Theil herabsinkt. Beziehen wir uns zunächst auf ein Coordinatensystem, welches mit einem Leiter fest verbunden ist, und betrachten die Bewegung in diesem, so haben wir:

$$(1) \qquad \varkappa u = -\frac{\partial \varphi}{\partial x}, \quad \varkappa v = -\frac{\partial \varphi}{\partial y}, \quad \varkappa w = -\frac{\partial \varphi}{\partial z},$$

$$\frac{d\Delta\varphi}{dt} = 4\pi\left\{\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z}\right\}, \tag{2}$$

$$-\frac{dh}{dt} = u\cos a + v\cos b + w\cos c, \tag{3}$$

$$-4\pi h = \frac{\partial \varphi_i}{\partial n_i} + \frac{\partial \varphi_a}{\partial n_a}, \tag{4}$$

in welchen Gleichungen n_i die nach innen, n_a die nach aussen gerichtete Normale und a, b, c die Winkel bezeichnen, welche n_i mit den Axen einschliesst. Aus (1) und (2) folgt:

$$\frac{d\Delta\varphi}{dt} = -\frac{4\pi}{\varkappa}\Delta\varphi, \quad \text{also} \quad \Delta\varphi = (\Delta\varphi)_0 e^{-\frac{4\pi}{\varkappa}t}.$$

Ist also die Dichtigkeit im Inneren anfänglich nicht Null, so nähert sie sich doch diesem Werthe beständig und kann dann durch electrostatische Einflüsse nicht wieder hervorgebracht werden; wir haben also auch hier:

$$\Delta\varphi = 0. \tag{5}$$

Aus (1) und (3) folgt weiter:

$$\varkappa\frac{dh}{dt} = \frac{\partial \varphi_i}{\partial n_i}, \tag{6}$$

oder mit Zuhülfenahme von Gleichung (4):

$$\frac{\varkappa}{4\pi}\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial \varphi_i}{\partial n_i} + \frac{\partial \varphi}{\partial n_a}\right) = -\frac{\partial \varphi_i}{\partial n_i}. \tag{7}$$

In den Gleichungen (5) und (7) findet sich nur noch die Unbekannte φ. Gleichung (5) muss im ganzen Raume, Gleichung (7) an allen leitenden Oberflächen erfüllt sein. Durch diese Gleichungen, welche einen Bezug auf ein besonderes Coordinatensystem nicht mehr enthalten, durch die bekannten Stetigkeitsbedingungen und durch einen Anfangswerth ist φ für alle Zeiten eindeutig bestimmt. In dem Differentialquotienten dh/dt bezieht sich h auf ein bestimmtes Element der Oberfläche; sind die Geschwindigkeiten dieses Elementes in einem beliebigen Coordinatensysteme α, β, γ, so werden die obigen Gleichungen auf dieses Coordinatensystem bezogen, wenn man für dh/dt setzt:

$$\frac{\partial h}{\partial t} + \alpha\frac{\partial h}{\partial x} + \beta\frac{\partial h}{\partial y} + \gamma\frac{\partial h}{\partial z}.$$

Für die während des Zeitelements δt erzeugte Wärme erhält man:

$$\begin{aligned}\delta W &= \delta t \int \varkappa (u^2 + v^2 + w^2)\, d\tau, \\ &= -\frac{1}{\varkappa}\delta t \int \varphi \frac{\partial \varphi_i}{\partial n_i} ds, \\ &= -\int \varphi\, \delta h\, ds,\end{aligned}$$

wo ds ein Element der Oberfläche ist, und das erste Integral über das Innere, die übrigen über die Oberflächen sämmtlicher Leiter zu erstrecken sind. Man weist leicht in unserem besonderen Falle nach, dass die angewandten Gleichungen dem Princip von der Erhaltung der Kraft genügen, was indessen von denselben schon im allgemeinen gezeigt worden ist.

Ist $\varkappa$ sehr klein, so lässt sich φ nach Potenzen von $\varkappa$ entwickeln. Die einzelnen Glieder dieser Entwickelung können, wenn die Aufgabe der gewöhnlichen Electrostatik als gelöst angesehen wird, in folgender Weise gefunden werden:

Sei φ_1 für alle Zeiten als Potential der vorhandenen Electricität so bestimmt, wie es bei den vorhandenen Ladungen und den augenblicklichen Lagen dem Gleichgewichtszustand entsprechen würde, und sei h_1 die zu φ_1 gehörige Dichtigkeit. Es werde dann φ_2 so bestimmt, dass überall $\Delta \varphi_2 = 0$ ist, dass an der Oberfläche der Leiter $\partial \varphi_i / \partial n = \varkappa\, \partial h_1 / \partial t$ ist, dass die Stetigkeitsbestimmungen gewahrt sind, und dass die Summe der freien Electricität für jeden Leiter gleich Null ist. In derselben Weise wie φ_2 aus φ_1 abgeleitet ist, werde φ_3 aus φ_2 gebildet, φ_4 aus φ_3 und so fort; es ist klar, dass dann $\varphi = \varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 + \ldots$ das exacte Potential darstellt, sobald die Reihe convergirt. Die Convergenz derselben hängt ab von dem Verhältniss zwischen $\varkappa$, den Dimensionen der Leiter und ihren Geschwindigkeiten; für jedes $\varkappa$ lassen sich hinreichend kleine Geschwindigkeiten denken. Für metallische Leiter und irdische Geschwindigkeiten verschwindet jedes Glied völlig gegen das vorhergegangene, die besonderen Erscheinungen, welche der electrische Widerstand hervorruft, sind hier nicht bemerkbar, und nur die Form der Strömungen ist von Interesse. Da

φ_1 im Inneren der Leiter constant ist, φ_3 gegen φ_2 verschwindet, so erfolgen die Strömungen überall in den Kraftlinien des Potentials φ_2, und es ist:

$$\varkappa u = -\frac{\partial \varphi_2}{\partial x}, \quad \varkappa v = -\frac{\partial \varphi_2}{\partial y}, \quad \varkappa w = -\frac{\partial \varphi_2}{\partial z}.$$

Wir beschränken uns jetzt auf den Fall, dass nur ein beweglicher Leiter vorhanden, und dass derselbe ein um seine Axe sich drehender Rotationskörper ist. Wir beziehen die Rechnung auf ein im Raume ruhendes Coordinatensystem, dessen z-Axe die Rotationsaxe ist. Neben demselben benutzen wir Polarcoordinaten ϱ, ω, θ mit derselben Axe. Sei T die Dauer einer Umdrehung. Die Bedingungen, welchen φ in dem Leiter zu genügen hat, sind in diesem Fall: 1) im Inneren $\Delta\varphi = 0$; 2) an der Oberfläche $\partial\varphi_i/\partial n_i = \varkappa(\partial h/\partial t) + 2\pi\varkappa/T.\partial h/\partial\omega$, worin sich jetzt h auf einen im Raum ruhenden Punkt bezieht. Rotirt der Leiter mit gleichbleibender Geschwindigkeit unter dem Einfluss eines von der Zeit unabhängigen Potentials, so tritt nach einiger Zeit ein stationärer Zustand ein; die Bedingung desselben ist $\partial h/\partial t = 0$, und also: $\partial\varphi_i/\partial n_i = 2\pi\varkappa/T.\partial h/\partial\omega$.

Als ein Beispiel wollen wir eine Hohlkugel behandeln, welche mit gleichbleibender Geschwindigkeit um einen ihrer Durchmesser sich dreht. Sei ihr äusserer Radius R, ihr innerer r. Das fremde Potential Φ, unter dessen Einfluss die Bewegung stattfindet, sei für das Innere der Hohlkugel nach Kugelfunctionen entwickelt. Die Wirkungen, welche die einzelnen Glieder hervorrufen, lassen sich addiren, wir können deshalb die Betrachtung auf eins derselben beschränken, und sei also $\Phi = A_{ni}(\varrho/R)^n \cos i\vec{\omega}\, P_{ni}(\theta)$. Es werde jetzt mit φ das Eigenpotential der auf der Hohlkugel inducirten Electricität bezeichnet, und zwar mit φ_1 im inneren Hohlraum, mit φ_2 in der Masse der Hohlkugel, mit φ_3 im äusseren Raum. Ausser den allgemeinen Bestimmungen für das Potential electrischer Belegungen hat dann φ noch der Bedingung zu genügen, dass für $\varrho = r$ und für $\varrho = R$:

$$\frac{\partial\Phi}{\partial\varrho} + \frac{\partial\varphi_i}{\partial\varrho} = -\frac{\varkappa}{2T}\frac{\partial}{\partial\omega}\left\{\frac{\partial\varphi_i}{\partial\varrho} - \frac{\partial\varphi_a}{\partial\varrho}\right\}.$$

Allen diesen Anforderungen genügen wir, wenn wir setzen:

$$\varphi_1 = \left(\frac{\varrho}{R}\right)^n (A\cos i\omega + B\sin i\omega)\, P_{ni}\theta + \left(\frac{\varrho}{r}\right)^n (A'\cos i\omega + B'\sin i\omega)\, P_{ni}\theta,$$

$$\varphi_2 = \left(\frac{\varrho}{R}\right)^n (A\cos i\omega + B\sin i\omega)\, P_{ni}\theta + \left(\frac{r}{\varrho}\right)^{n+1} (A'\cos i\omega + B'\sin i\omega)\, P_{ni}\theta,$$

$$\varphi_3 = \left(\frac{R}{\varrho}\right)^{n+1} (A\cos i\omega + B\sin i\omega)\, P_{ni}\theta + \left(\frac{r}{\varrho}\right)^{n+1} (A'\cos i\omega + B'\sin i\omega)\, P_{ni}\theta.$$

Denn die allgemeinen Bedingungen sind so ohne weiteres erfüllt, und die beiden Grenzgleichungen ergeben, nach $\sin i\omega$ und $\cos i\omega$ zerlegt, vier lineare Gleichungen für die vier Constanten A, B, A', B', durch deren Erfüllung ihre eigene bedingt ist. Mit Benutzung der Abkürzungen $\varkappa / 2T = \alpha$, $r / R = \varepsilon$, werden diese Gleichungen:

$$\begin{aligned}
A_{ni}\, n &= -nA - (2n+1)\,\alpha i B + (n+1)\,\varepsilon^{n+1} A' & * \\
0 &= (2n+1)\,\alpha i A - nB & * + (n+1)\,\varepsilon^{n+1} B' \\
A_{ni}\, n\varepsilon^n &= -n\varepsilon^n A & * + (n+1)\,A' + (2n+1)\,\alpha i B' \\
0 &= * & -n\varepsilon^n B - (2n+1)\,\alpha i A + (n+1)\,B.
\end{aligned}$$

Diese Gleichungen bestimmen die vier Constanten eindeutig. Auch ohne die etwas weitläufige Auflösung durchzuführen, überzeugt man sich leicht von der Richtigkeit der folgenden Bemerkungen:

1) Ist $\alpha = 0$, so ist $A = -A_{ni}$, $A' = B' = B = 0$, wie es sein muss für die ruhende Kugel.

2) Ist α endlich aber sehr klein, so ist $A + A_{ni}$ und A' von der Ordnung von α^2, B und B' von der Ordnung α, daraus ergibt sich das Folgende als das Wesentliche der Erscheinung: Die Form der Belegung auf der äusseren Grenzfläche (die Form der Linien gleicher Dichtigkeit) ist durch die Rotation nicht geändert (natürlich nur für die einzelnen Glieder der Entwickelung); die Belegung erscheint aber gedreht im Sinne der Rotation um einen Winkel von der Ordnung von α, ihre Dichtigkeit hat abgenommen um ein Kleines von der zweiten Ordnung. Neben ihr tritt jetzt auch auf der Kugelfläche, welche die innere Grenze bildet, eine Belegung auf, deren Form dieselbe ist, wie die der ersteren, deren Dichtigkeit von der Ordnung von α ist, und welche bis auf ein Unendlichkleines gegen jene um den Winkel

$\pi/2i$ gedreht erscheint. In der Masse der Hohlkugel und im Inneren treten Potentialdifferenzen von der Ordnung von α auf.

3. Ist α gross, so sind B und B' von der Ordnung $1/\alpha$, A und A' von der Ordnung $1/\alpha^2$. Bei wachsender Drehungsgeschwindigkeit erscheint also schliesslich die Belegung der äusseren Grenze gedreht um den Winkel $\pi/2i$, ihre Intensität ist klein von der Ordnung $1/\alpha$, mit ihr stimmt nach Form, Lage und Intensität überein die Belegung der inneren Kugelgrenze. Für den Grenzzustand ist überall $\varphi = 0$, es herrscht dann in der Masse und im Inneren der Hohlkugel das äussere Potential, die Strömung erfolgt überall in den Kraftlinien des letzteren. Die infolge der Strömung an die Grenze gebrachte freie Electricität wird durch den Umschwung der Kugel an ihren Ausgangspunkt zurückgetragen, und zwar so schnell, dass die Dichtigkeit verschwindend klein bleibt. Ein Schutz des inneren Hohlraumes findet nicht mehr statt.

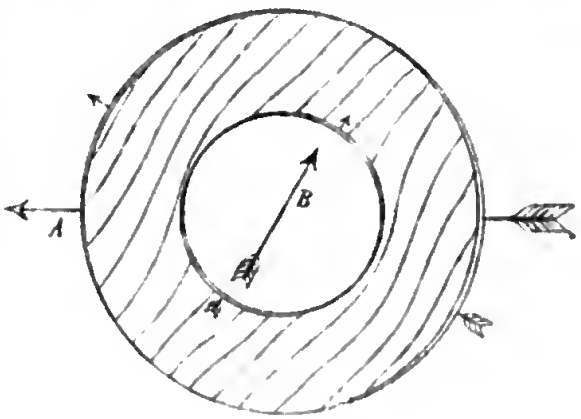
In besonderen Fällen wird auch die Rechnung sehr einfach. Handelt es sich zunächst um eine Vollkugel, so ist $\varepsilon = 0$, setzen wir dann $\operatorname{tg}\delta = (2n+1)\alpha i/n$, so ist δ/i der Winkel, um welchen die Belegung gedreht erscheint, und die Intensität der Belegung verhält sich zu der auf der ruhenden Kugel inducirten wie $\cos\delta : 1$. Rotirt die Kugel unter dem Einfluss einer zur Drehungsaxe senkrechten, gleichförmigen Kraft, so wird die Vertheilung der Electricität auf ihr durch eine Kugelfunction ersten Grades dargestellt, die Strömungslinien sind dann parallele Grade, deren Richtung bei kleiner Drehungsgeschwindigkeit senkrecht zur Axe und zur Kraft ist, bei grösseren gegen diese Richtung gedreht erscheint um einen Winkel, dessen Tangente $= 3\alpha = \frac{3}{2}\varkappa/T$ ist. Für einen rotirenden Cylinder sind die Verhältnisse ganz ähnliche, die Tangente des Drehungswinkels wird hier gleich $2\alpha = \varkappa/T$ gefunden.

Es sei zweitens ε sehr nahe gleich 1, die Dicke d der Hohlkugel also verschwindend klein. Wir müssen dann den specifischen Widerstand $\varkappa$ so klein annehmen, dass $\varkappa/d = k$ eine endliche Grösse, der specifische Widerstand der Fläche

ist. Unter dieser Voraussetzung wird die Tangente des Drehungswinkels allgemein $\operatorname{tg}\delta = (2n+1)i/2n(n+1).kR/T$ und im besonderen für eine gleichförmige Kraft $\operatorname{tg}\delta = \frac{1}{2}kR/T$.

Unter gleichen Verhältnissen findet man für einen dünnen Hohlcylinder $\operatorname{tg}\delta = kR/T$, in diesem Fall ist also die Drehung grösser am Cylinder, als an der Kugel, während sie am massiven Cylinder kleiner war. Die Dichtigkeit verhält sich auch in den zuletzt genannten Fällen zu der auf der ruhenden Kugel wie $\cos\delta : 1$.

Zur Veranschaulichung der Rechnungsresultate ist anbei die electrische Bewegung in einem rotirenden Hohlcylinder dargestellt, dessen innerer Radius gleich der Hälfte des äusseren ist, und dessen Umlaufszeit gleich dem Doppelten des specifischen Widerstandes des Materials ist. Der Pfeil A gibt die Richtung der äusseren inducirenden Kraft, der Pfeil B die Richtung der Kraft im Hohlraum, die beiden anderen Pfeile geben die Stellung der Belegungen auf der äusseren und inneren Mantelfläche. Die Linien, welche die Masse des Hohlcylinders füllen, stellen die Stromlinien dar.



Es erübrigt noch zu untersuchen, in welchen praktisch realisirbaren Fällen die besprochenen Wirkungen bemerkbar werden können. Dieselben erreichen offenbar dann eine messbare Grösse, wenn der Drehungswinkel einen messbaren Werth erreicht, und dies ist dann der Fall, wenn bei massiven Körpern die Grösse $\varkappa/T$, oder bei sehr dünnen Schalen die Grösse kR/T einen endlichen Werth besitzt, wo jetzt R nur den mittleren Abstand der Schale von der Drehungsaxe bezeichnet. Da die Grösse T nicht wohl kleiner als $^1/_{100}$ Secunde werden kann, so muss $\varkappa$ mindestens einige Hundertstel Secunde betragen. Daraus ist ersichtlich, dass in metallischen Leitern, für welche $\varkappa$ in den Trillionteln

einer Secunde liegt, die Drehungserscheinung nicht bemerkbar werden kann. Andererseits erhellt, dass bei Isolatoren, wie Schellack und Paraffin, bei welchen $\varkappa$ viele Tausend Secunden beträgt, schon bei mässigen Geschwindigkeiten eine bemerkbare Belegung überhaupt sich nicht bilden kann. Dagegen würden an gewissen anderen Körpern, die an der Grenze zwischen Halbleitern und schlechten Leitern stehen, sich die Erscheinungen vollständig darstellen lassen, so an den gewöhnlichen Glassorten, an Gemengen der Nichtleiter mit pulverförmigen Leitern, an Flüssigkeiten von der Leitungsfähigkeit des Petroleums, Terpentinöls oder Mischungen dieser Flüssigkeiten mit besser leitenden etc. Da der specifische Widerstand $\varkappa$ in einfacher Weise mit dem Drehungswinkel zusammenhängt, so wäre die Beobachtung des letzteren ein Mittel zur Bestimmung des ersteren. Indessen tritt bei Körpern von dem erforderlichen Widerstand schon die Erscheinung des Rückstandes auf, und unsere Differentialgleichungen haben für dieselben nur angenäherte Gültigkeit. Die Wirkung der Rückstandsbildung wird in allen Fällen die sein, dass die Constante $\varkappa$ kleiner erscheint, als sie aus der Beobachtung einer stationären Strömung gefunden wird, und zwar um so kleiner, je grösser die Geschwindigkeit der Bewegung ist. In gleichem Sinne wirkt auch die dielectrische Bewegung, da dieselbe einer partiellen Leitung ohne Widerstand äquivalent ist. Bei sehr dünnen Schalen fallen die erwähnten störenden Einflüsse fort.

Frühere Versuche, welche eine Erläuterung der abgeleiteten Wirkungen geben, sind mir nicht bekannt, ich habe deshalb selber den folgenden angestellt. Ueber einer relativ gut leitenden Platte von Spiegelglas (es war auf anderem Wege $\varkappa = 4$ Secunden gefunden) liess ich an einem Drahte eine 10 cm lange Nadel Torsionsschwingungen ausführen, der durch Gewichte ein hinreichendes Trägheitsmoment gegeben worden war, und welche an ihren Enden zwei horizontale 3 cm lange, 2 cm breite Messingplättchen trug. Der Abstand a der letzteren von der Glasplatte wurde verschieden gewählt. Wurde die Nadel electrisch geladen, so wirkten die Messingplatten auf die gegenüberliegende

Glasfläche als Condensatoren, die gebundene Electricität war gezwungen, der Bewegung der Nadel zu folgen, und musste nach dem vorigen die Schwingung der Nadel dämpfen. Eine solche Dämpfung zeigte sich nun in der That. Wurde die Nadel mit einer Leidener Flasche in Verbindung gesetzt, deren Schlagweite $^1/_2$ mm betrug, während $a = 2$ mm war, so ging die vorher frei bewegliche Nadel ohne weitere Schwingung in ihre Ruhelage zurück, und noch wenn $a = 35$ mm gemacht wurde, war die Zunahme der Dämpfung im Moment der Ladung mit blossem Auge zu bemerken. Aber auch, als ich die Nadel nur durch 50 Daniell'sche Elemente lud, während $a = 2$ mm war, erhielt ich eine mit Spiegel und Scala leicht wahrnehmbare Zunahme der Dämpfung. Es war nicht möglich, den Versuch einer genauen Rechnung zu unterwerfen; mittelst einiger vereinfachenden Annahmen konnte ich mich indessen überzeugen, dass aus der Theorie ein Werth des logarithmischen Decrements folgte, der von der Ordnung des beobachteten war.

Wie gezeigt ist, besitzen wir in einem Leiter, der unter dem Einfluss äusserer Kräfte rotirt, einen Körper, auf dessen Oberfläche das Potential verschiedene Werthe besitzt und nach kleinen Störungen wieder annimmt. Verbinden wir daher zwei Punkte der Oberfläche leitend, so kreist durch die Verbindung ein Strom, verbinden wir die Punkte mit zwei Conductoren, so können dieselben beliebig oft auf ein verschiedenes Potential gebracht werden. Wenden wir als rotirende Körper Metallscheiben an, so sind bei erreichbaren Drehungsgeschwindigkeiten die Potentialdifferenzen unendlich klein, wählen wir hingegen sehr schlechte Leiter, so sind die Potentialdifferenzen schon bei mässigen Geschwindigkeiten von der Ordnung der inducirenden. Auf dieser Grundlage beruhen die Influenzmaschinen ohne metallische Belegung. Die theoretisch einfachste derartige Maschine ist ein unter dem Einfluss einer constanten Kraft rotirender Cylinder. Wie weit allerdings die hier angedeutete Erklärung eine vollständige ist, muss einstweilen dahingestellt sein.

Berlin, Physikalisches Institut.

V. *Ueber die Versuche des Hrn. Fr. Exner zur Theorie des Volta'schen Fundamentalversuches; von V. A. Julius.*

Prof. Fr. Exner[1]) hat eine Reihe von zwölf Versuchen publicirt, von welchen jeder den Beweis liefern soll, dass beim Contact heterogener Metalle keine Electricitätserregung stattfindet. Ich will mich bemühen, darzuthun, dass kein einziger dieser Versuche im Widerspruche steht mit der Hypothese der Electricitätserregung beim Contact, und dass sie selbst viel einfacher zu erklären sind, wenn man diese Hypothese annimmt, als wenn man jede Electricitätserregung chemischer Wirkung zuschreibt.

Exner verwendet ein Branly'sches Quadrantenelectrometer, dessen Quadrantenpaare mit den beiden Polen einer Zamboni'schen Säule in Verbindung sind. Die Nadel ist von Aluminium und wird durch eine Leitung mit dem zu untersuchenden Körper in Contact gesetzt. Um die Nadel abzuleiten, wird sie mit den Röhren der Gasleitung oder mit den Röhren der Wasserleitung verbunden.

Ich möchte zuerst bezüglich der Weise, wie man der Nadel ihre normale Lage gibt, eine meiner Ansicht nach wichtige Bemerkung machen. Die Nadel ist an einem feinen Drahte aufgehängt; wenn sich die Nadel nach ihrer Verbindung mit der Erde nicht gerade mit ihrer Längsaxe über eine Scheidungslinie der Quadrantenplatte stellt, wird der Draht so tordirt, dass sie diese Lage einnimmt. Selbst wenn die Nadel nach ihrer Verbindung mit der Erde nicht das Potential Null hat, wird sie durch den tordirten Draht in dieser Stellung gehalten. Die Ausschläge der Nadel sind alsdann innerhalb bestimmter Grenzen proportional den Potentialänderungen, welchen die Nadel unterworfen ist.

Exner nimmt ein Stück Zink in die Hand und berührt damit die Electrometernadel; die Nadel gibt einen Ausschlag. Dieser wird der Wirkung des galvanischen Elementes zuge-

1) Exner, Wien. Ber. 81. p. 1220. 1880.

schrieben, das durch das Metall und die Feuchtigkeit der Hand gebildet wird. Wird hingegen die Nadel metallisch mit der Erde verbunden (durch die Gas- oder die Wasserleitung) so erhält man keinen Ausschlag.

Später macht Exner[1]), veranlasst durch den ersten Versuch, den ich sofort behandeln werde, darauf aufmerksam, dass man genöthigt ist, entweder anzunehmen, dass alle Metalle — ob miteinander in Berührung oder nicht — dasselbe Potential haben, oder dass ein Metall in metallischer Verbindung mit der Erde ein bestimmtes, für das Metall eigenthümliches Potential erhält. Mit anderen Worten, man ist genöthigt anzunehmen, dass bei Berührung zweier heterogener Metalle keine Electricitätserregung stattfindet, oder dass die Erde ein Glied der Spannungsreihe ist. Exner selbst meint, dass diese letzte Annahme nicht so unwahrscheinlich ist, als sie auf den ersten Blick scheint, insofern eine metallische Leitung, z. B. eine Gasleitung wohl von feuchten Theilen der Erde umgeben ist, aber doch auch im Contact mit trockenen Theilen sich befindet.

Diese Hypothese, dass die Erde ein Glied der Spannungsreihe ist, und dass jedes Metall in metallischer Leitung mit der Erde ein bestimmtes, für das Metall eigenthümliches Potential erhält, voraussetzend, werde ich zeigen, dass alle Versuche von Exner ihre Erklärung in der Contacttheorie finden, und dass Exner mit Unrecht die Folgerung macht, dass keine Electricitätserregung bei Contact entsteht.

Wenn im Folgenden die Rede ist von Ableitung zur Erde, verstehe ich hierunter immer eine metallische Ableitung. Erhält ein Stück Aluminium, das mit der Erde in Verbindung ist, das Potential a, ein Stück Zink unter denselben Umständen das Potential z, ein Stück Kupfer das Potential c, so ist bei Berührung die Potentialdifferenz zwischen Aluminium und Zink $a - z$, zwischen Zink und Kupfer $z - c$, u. s. w.

Die Electrometernadel wird zur Erde abgeleitet und hat deshalb das Potential a; durch Torsion wird der Nadel mit

1) Exner, a. a. O. p. 1224.

dem Potential a die normale Lage gegeben. Bringt man nun die Nadel mit der eisernen Gasleitung oder mit der bleiernen Wasserleitung in Berührung, so verändert sich ihr Potential nicht, und sie bleibt in ihrer Lage.

Versuch I. Zwei Bleche, das eine von Kupfer, das andere von Zink, jedes mit 4600 qcm Oberfläche, werden isolirt aufgestellt und zur Erde abgeleitet. Bei Berührung des einen oder des anderen mit der Nadel wird kein Ausschlag erhalten. Nun wird das Kupferblech mit dem positiven Pole eines Daniell'schen Elementes verbunden, während der negative Pol zur Erde abgeleitet ist. Wird dann die Verbindung zwischen dem positiven Pole und dem Kupferbleche aufgehoben und mit dem Bleche die Electrometernadel berührt, so hat man einen Ausschlag von 27 Scalentheilen. Wird das Kupferblech mit dem negativen Pole des Elementes verbunden, während der positive Pol abgeleitet ist, so gibt die Berührung mit der Electrometernadel den Ausschlag -27 Sc. Vom Standpunkte der Contacttheorie glaubt Exner hieraus folgende Gleichung ableiten zu können:

$$\mathrm{Zn}\,|\,\mathrm{F} + \mathrm{F}\,|\,\mathrm{Cu} = -\,\mathrm{Cu}\,|\,\mathrm{F} - \mathrm{F}\,|\,\mathrm{Zn} - \mathrm{Zn}\,|\,\mathrm{Cu},$$

oder:

$$\mathrm{Zn}\,|\,\mathrm{Cu} = 0.$$

Hier bedeutet F die Flüssigkeiten des Elementes, indem man die Wirkung der Flüssigkeiten untereinander vernachlässigt.

Nach meiner Auffassung ist das Potential des Kupferbleches, wenn es mit dem positiven Pole in Berührung gebracht ist:

$$A = z + \mathrm{F}\,|\,\mathrm{Zn} + \mathrm{Cu}\,|\,\mathrm{F};$$

und das Potential des Kupferbleches, wenn es mit dem negativen Pole in Verbindung gesetzt ist:

$$A' = c + \mathrm{F}\,|\,\mathrm{Cu} + \mathrm{Zn}\,|\,\mathrm{F} + c - z;$$

somit:

$$A' = -A + 2c.$$

Bringt man das Kupferblech, das das Potential A hat, in Berührung mit der Electrometernadel, so wird sein Potential $A - y$, und das Potential der Nadel $a + x$. Nennt man die Capacität des Kupferbleches k, die Nadel k', so hat man:

$$k'(a + x) + k(A - y) = k'a + kA \quad \text{oder} \quad k'x = ky.$$

Ferner: $$a + x - (A - y) = a - c,$$

somit: $$x = \frac{k}{k + k'}(A - c).$$

Verbindet man das Kupferblech mit dem Potential A' mit der Nadel, so wird die Potentialänderung der Nadel:

$$x' = \frac{k}{k + k'}(A' - c) = -x.$$

Die Potentialänderungen der Nadel sind in beiden Fällen von derselben Grösse, aber entgegengesetzt dem Zeichen nach; die Ausschläge der Nadel müssen nun auch von derselben Grösse und von entgegengesetzten Richtungen sein.

Versuch II. Exner verbindet den negativen Pol eines Daniell'schen Elementes mit der Erde; den positiven mit der Electrometernadel; man erhält den Ausschlag 24,6 Sc. Ein zweites Daniell'sches Element gibt ebenso den Auschlag 24,5 Sc. Vereinigt man die Elemente hintereinander, wird der negative Pol dieser Batterie abgeleitet, die Nadel mit dem positiven berührt, so ist der Ausschlag 49,0 Sc. Wenn E die Erde vorstellt, so meint Exner, dass die Contacttheorie folgende Gleichungen gibt:

$$\mathrm{E|Zn + Zn|F + F|Cu + Cu|Al = A},$$

und:

$$\mathrm{E|Zn + Zn|F + F|Cu + Cu|Zn + Zn|F + F|Cu + Cu|Al = 2A},$$

oder: $$\mathrm{Cu|Zn = E|Zn + Cu|Al},$$

oder: $$\mathrm{E|Zn + Zn|Al = 0}.$$

Diese Gleichung würde auch gelten, wenn die Nadel nicht von Aluminium, sondern von Kupfer wäre; man hat darum auch: $\mathrm{E|Zn + Zn|Cu = 0}$.

Und somit $\mathrm{Al|Cu = 0}$; d. h. es gibt keine Potentialdifferenz bei Contact zweier Metalle.

Nach meiner Auffassung wird nach Berührung mit dem positiven Pole von einem Daniell'schen Elemente das Potential der Electrometernadel:

$$A = z + \mathrm{F|Zn + Cu|F} + a - c.$$

Und ebenso bei Verwendung zweier Elemente:

$$A' = z + \mathrm{F|Zn + Cu|F} + z - c + \mathrm{F|Zn + Cu|F} + a - c.$$

Die Potentialänderung der Nadel im ersten Falle ist $A - a$; die Potentialänderung im zweiten Falle $A' - a$. Nun ist:

$$A' - a = 2(A - a).$$

Der Ausschlag der Nadel muss daher im zweiten Falle die doppelte Grösse haben.

Versuch III. Eine Zinkplatte und eine Kupferplatte bilden einen Luftcondensator; sie werden auf constanter Distanz von einander gehalten. Es wird die Electrometernadel mit der Kupferplatte verbunden und zur Erde abgeleitet; der Condensator wird in sich metallisch geschlossen, während die Verbindung mit der Erde besteht. Die Nadel bleibt in ihrer normalen Lage. Die Verbindung mit der Erde wird aufgehoben.

Nun wird der positive Pol eines Daniell'schen Elementes zur Erde abgeleitet, der negative Pol wird mit der Zinkplatte des Condensators verbunden. Hierdurch ändert sich das Potential der Zinkplatte, ebenso das der Kupferplatte und das der Nadel. Der Ausschlag beträgt — 20 Sc. Hierauf wird, ohne an der Plattendistanz etwas zu ändern, der Versuch wiederholt; aber nun wird die Zinkplatte mit der Nadel verbunden und die Kupferplatte mit dem negativen Pole des Elementes berührt. Der Ausschlag der Nadel ist wieder — 20 Sc. Aus dem ersten Theile dieses Versuches folgert Exner:

$$E|Cu + Cu|F + F|Zn = A;$$

und aus dem zweiten Theile:

$$E|Cu + Cu|F + F|Zn + Zn|Cu = A,$$

somit:

$$Zn|Cu = o.$$

Nach meiner Auffassung ist die Sache die folgende. Ursprünglich hat in beiden Theilen des Versuches die Nadel das Potential a, die Kupferplatte das Potential c und die Zinkplatte das Potential z. Im ersten Falle wird das Potential der Zinkplatte $P = c + F|Cu + Zn|F$; folglich ist die Potentialänderung der Zinkplatte $P - z$, die der Kupferplatte und hiermit die der Nadel $q(P - z)$, wenn q ein gewisser Factor ist. Im zweiten Falle wird das Potential der Kupferplatte $P' = c + F|Cu + Zn|F + c - z = P + c - z$; folglich ist die Potentialänderung der Kupferplatte $P' - c = P - z$, die der Zinkplatte und der Nadel $q(P - z)$. Die Ausschläge müssen daher in beiden Fällen gleich sein.

Versuch IV. Derselbe Condensator wird verwendet. Leitet man den positiven Pol des Daniell'schen Elementes zur Erde, bringt man den negativen Pol in Berührung mit der Zinkplatte des Condensators (welcher vorher derselben Manipulation unterworfen war, wie im vorhergehenden Versuche), so gibt die Electrometernadel, welche in Verbindung ist mit der Kupferplatte des Condensators, den Ausschlag $-20{,}1$ Sc. Wird dagegen der negative Pol mit der Erde verbunden und der positive mit der Kupferplatte des Condensators, so gibt die jetzt mit der Zinkplatte verbundene Nadel den Ausschlag $+20$ Sc. Exner meint, dass die Contacttheorie genöthigt ist, hieraus zu folgern:

$$E|Cu + Cu|F + F|Zn = -A$$

und:
$$E|Zn + Zn|F + F|Cu = +A$$

woher:
$$E|Cu + E|Zn = 0.$$

Diese Gleichung kann nur bestehen, wenn die Erde in der Spannungsreihe genau in der Mitte zwischen Zink und Kupfer steht, oder wenn die Werthe $E|Cu$ und $E|Zn$ beide gleich Null sind. Exner glaubt das letztere.

Nach meiner Meinung hat in beiden Fällen ursprünglich die Nadel das Potential a, die Kupferplatte das Potential c, die Zinkplatte das Potential z. Im ersteren Falle bekommt die Zinkplatte das Potential $P = c + F|Cu + Zn|F$. Die Potentialänderung der Zinkplatte ist daher $P - z$, die der Kupferplatte und der Electrometernadel $q(P-z)$. Im zweiten Falle wird das Potential der Kupferplatte $P' = z + F|Zn + Cu|F$. Die Potentialänderung der Kupferplatte ist $P' - c$, die der Zinkplatte und der Nadel $q(P' - c)$. Weil $P' = -P + c + z$, ist $q(P' - c) = -q(P - z)$, und müssen die Ausschläge in beiden Fällen dieselbe Grösse, aber entgegengesetzte Richtungen haben.

Versuch V. Zwei Zinkplatten bilden einen Condensator. Beide Platten werden vorher abgeleitet. Die eine Zinkplatte wird mit der Electrometernadel verbunden, die andere mit dem positiven Pole eines Daniell'schen Elementes berührt, während der negative Pol in Verbindung mit der Erde ist. Die Nadel zeigt den Ausschlag 18 Sc. Darauf wird der Versuch wiederholt, aber nun ist der positive Pol

zur Erde abgeleitet und wird die Zinkplatte des Condensators mit dem negativen Pole berührt. Die Nadel gibt den Ausschlag — 18,2 Sc. Hieraus folgert Exner:

$$E|Zn + Zn|F + F|Cu + Cu|Zn = + A$$

und:
$$E|Cu + Cu|F + F|Zn = - A,$$

somit:
$$E|Zn + E|Cu + Cu|Zn = o.$$

Verwendet man zwei Kupferplatten als Condensator, so erhält man ebenso:

$$E|Cu + E|Zn + Zn|Cu = o,$$

woraus:
$$Zn|Cu = o.$$

Nach meiner Vorstellung haben die beiden Zinkplatten ursprünglich das Potential z in beiden Fällen. Im ersten Falle bekommt die Zinkplatte, welche mit dem positiven Pole des Elementes berührt wird, das Potential $P = z + F|Zn + Cu|F + z - c$. Die Potentialänderung dieser Platte ist $P - z$, die der anderen Platte und der Electrometernadel $q(P - z)$. Im zweiten Falle bekommt die Zinkplatte, welche mit dem negativen Pole des Elementes in Berührung gebracht wird, das Potential $P' = c + F|Cu + Zn|F$. Die Potentialänderung der Platte ist jetzt $P' - z$, die der anderen Platte und der Nadel $q(P' - z)$. Weil $P' = - P + 2z$, ist $q(P - z) = - q(P' - z)$. Die Ausschläge müssen demnach dieselbe Grösse, aber entgegengesetzte Zeichen haben.

Versuch VI. Hierdurch will Exner unwiderleglich zeigen, dass der Contact keinen Einfluss hat auf die Electricitätserregung, welche wir bei Berührung zweier Metalle wahrnehmen. Eine Zinkplatte wird isolirt und horizontal aufgestellt; ihr kann eine Kupferplatte genähert werden. Beide Platten sind vorher abgeleitet; dann wird die Kupferplatte, welche mit der Electrometernadel in Verbindung ist, der Zinkplatte bis auf eine gewisse Distanz genähert, ohne dass dabei die Platten einander berühren. Die Nadel gibt den Ausschlag 9 Sc. Exner schreibt diese Erscheinung der positiven Oxydschicht zu, welche die Zinkplatte bedeckt und die neutrale Flüssigkeit in der Kupferplatte scheidet.

Nach meiner Vorstellung hat die Zinkplatte ursprünglich das Potential z, die Kupferplatte das Potential c, die Electrometernadel das Potential a, während $z > c$. Wird

nun die Zinkplatte der Kupferplatte genähert, so steigt das Potential der Kupferplatte, wie das Potential der Nadel; die Nadel muss einen Ausschlag geben.

Versuch VII. Dieser Versuch ist eine Modification des vorigen. Eine Zinkplatte ist isolirt aufgestellt, nachdem sie zur Erde abgeleitet worden ist. Eine Kupferplatte wird der Zinkplatte bis auf eine bestimmte Distanz genähert und abgeleitet. Die Verbindung zwischen Erde und Kupferplatte wird aufgehoben, die Kupferplatte von der Zinkplatte entfernt und in Berührung mit der Electrometernadel gebracht; die Nadel zeigt den Ausschlag — 6,0 Sc. Darnach wird die Kupferplatte wieder der Zinkplatte gegenüber gestellt, die Kupferplatte wird abgeleitet, die Verbindung zwischen Kupferplatte und Erde aufgehoben, und die Zinkplatte abgeleitet; dann wird wieder die Zinkplatte isolirt und die Kupferplatte zum zweiten mal abgeleitet. Wenn man nun nach diesen zwei Ableitungen der Kupferplatte (mit einer dazwischenliegenden Ableitung der Zinkplatte) die Electrometernadel mit der Kupferplatte berührt, erhält man den Ausschlag — 11,0 Sc. So fährt Exner fort mit drei Ableitungen der Kupferplatte (und zwei dazwischenliegenden Ableitungen der Zinkplatte) u. s. w. Als Resultat gibt Exner die folgende Tabelle:

Ableitungen	Ausschlag	Ableitungen	Ausschlag
1	− 6,0	9	−32,5
2	−11,0	10	−33,5
3	−15,5	12	−35,0
4	−18,5	15	−40,0
5	−24,5	20	−42,0
6	−27,5	25	−42,0
7	−29,5	30	−42,0
8	−31,0		

Nach directer metallischer Schliessung des Condensators gibt die Kupferplatte der Nadel den Ausschlag — 42,0.

Dieser Versuch ist sehr merkwürdig und wird allen Vertretern der Contacttheorie willkommen sein. Nach meiner Vorstellung hat die Zinkplatte ursprünglich das Potential z; nennt man die Capacität der Zinkplatte k, und h die Electricitätsmenge, welche ursprünglich auf der Zinkplatte sich befindet, so ist $h = kz$.

Jetzt wird die Kupferplatte der Zinkplatte genähert und zur Erde abgeleitet; ihr Potential bleibt daher c. Setzt man voraus, dass eine Electricitätsmenge h auf der Zinkplatte in Vereinigung mit einer Menge $-qh$ auf der Kupferplatte das Potential Null an die Kupferplatte gibt, so wird man, wenn die Capacität der Kupferplatte k' ist, nach der ersten Ableitung auf der Kupferplatte eine Electricitätsmenge finden:

$$\eta_1 = -qh + k'c = -qh + h',$$

wenn man $k'c = h'$ stellt.

Wird nun die Kupferplatte isolirt und die Zinkplatte abgeleitet, so bekommt die Zinkplatte das Potential z und eine Electricitätsmenge $-q\eta_1 + h = q^2h - qh' + h$. Fährt man auf diese Weise fort, so hat man nach der n-ten Ableitung der Kupferplatte auf dieser eine Electricitätsmenge:

$$\eta_n = \frac{1-q^{2n}}{1-q^2}(-qh + h').$$

Entfernt man jetzt die Kupferplatte von der Zinkplatte, so wird das Potential der Kupferplatte η_n / k'; berührt man mit ihr die Electrometernadel, deren Capacität k'' sein möge, so findet man ganz ähnlich wie beim Versuch I, dass die Potentialänderung der Nadel beträgt:

$$x_n = \frac{k'}{k' + k''}\left(\frac{\eta_n}{k'} - c\right) \qquad \text{oder:}$$

$$x_n = \frac{\frac{1-q^{2n}}{1-q^2}(-qh + h') - h'}{k' + k''}. \tag{1}$$

Wird n grösser und grösser, so nähert sich x_n zu:

$$x_\infty = \frac{q}{1-q^2}\,\frac{-h + qh'}{k' + k''}. \tag{2}$$

Bei directer Schliessung des Condensators wird die Ladung der Kupferplatte, welche dann das Potential c hält, $h' - qh + q^2h' - q^3h +$ u. s. w., oder $(-qh + h')/(1-q^2)$, und bei Berührung mit dieser Platte erleidet die Electrometernadel die Potentialänderung:

$$\frac{q}{1-q^2}\cdot\frac{-h + qh'}{k' + k''}.$$

In dieser Weise glaube ich, dass man den Versuch VII zu erklären hat. Aber dieser Versuch veranlasst mich zu einer weiteren Entwickelung. Setzt man voraus, dass die Kupferplatte und die Zinkplatte dieselbe Capacität haben, und dass also $k' = k$, dann wird $h = (z/c)\,h'$, und Gleichung (1) geht über in:

$$x_n = \frac{-\frac{z}{c}\,q\,(1-q^{2n}) + q^2\,(1-q^{2n-2})}{1-q^2} \cdot \frac{k'}{k'+k''}. \tag{3}$$

Erwägt man, dass der Ausschlag der Nadel ihrer Potentialänderung proportional gesetzt werden kann, nennt man D_a, D_b und D_e die Ausschläge, welche die Nadel gibt, resp. nach der a-, b- und e^{ten} Ableitung der Kupferplatte, so hat man:

$$\left\{\begin{aligned} \frac{\frac{z}{c}\,q\,(1-q^{2a}) - q^2 + q^{2a}}{D_a} &= \frac{\frac{z}{c}\,q\,(1-q^{2b}) - q^2 + q^{2b}}{D_b} \\ &= \frac{\frac{z}{c}\,q\,(1-q^{2e}) - q^2 + q^{2e}}{D_e}. \end{aligned}\right. \tag{4}$$

Weil q nicht $= 1$ sein kann, lässt sich aus (4) folgern:

$$(D_b - D_e)\,q^{2a} + (D_e - D_a)\,q^{2b} + (D_a - D_b)\,q^{2e} = 0. \tag{5}$$

Am einfachsten ist es, $b = a+1$ und $e = a+2$ zu wählen, dann ändert sich (5) in:

$$(D_{a+1} - D_a)\,q^2 + (D_a - D_{a+2})\,q + (D_{a+2} - D_{a+1}) = 0 \tag{6}$$

und weil q nicht $= 1$ sein kann, wird:

$$q = \frac{D_{a+2} - D_{a+1}}{D_{a+1} - D_a}. \tag{7}$$

Unterwirft man die citirten Ausschläge Exner's dieser Rechnung, so liefern die verschiedenen Beobachtungen keine übereinstimmenden Resultate. Hierfür können zwei Ursachen bestehen. Es ist möglich, dass die Capacität der Zinkplatte nicht der Capacität der Kupferplatte gleich gewesen ist; aber es ist auch denkbar, dass Exner, der nur das Bestehen dieser Erscheinung qualitativ zu beweisen suchte, nicht darauf hin gezielt hat, hier die grösstmögliche Genauigkeit zu erreichen. Indess hoffe ich, dass Exner diese Versuche mit Platten derselben Capacität zu wiederholen geneigt ist;

denn wenn einmal q aus (7) bestimmt ist, kann man durch (4) z/c finden. Da man $z - c$ kennt, würde man im Stande sein, sowohl z als c zu bestimmen und hiermit das Potential, welches ein Stück Zink durch metallische Verbindung mit der Erde bekommt, unter der Voraussetzung natürlich, dass das Potential der Erde unveränderlich ist.

Versuch VIII. Mit diesem Versuche beweist Exner, dass die Ladung der Condensatorplatten des vorhergehenden Versuchs schneller vor sich geht, wenn man die Zinkplatte in Verbindung setzt mit einem Zinkblech von 4600 qcm Oberfläche. Selbstverständlich ist auch diese Erscheinung sehr leicht von meinem Standpunkte aus zu erklären.

Versuch IX. Die Condensatoren A und B werden gebildet von den Platten 1, 2, 3 und 4; 1, 3 und 4 sind Kupferplatten, 2 ist eine Zinkplatte. A ist demnach ein Zink-Kupfer-Condensator, B ein Kupfer-Kupfer-Condensator. Die Platte 2 ist fortwährend abgeleitet. Vorher sind auch die Kupferplatten abgeleitet; dann wird 1 auf 2 gesetzt und 3 auf 4, ohne dass sie einander berühren.

Verbindet man nun momentan die Kupferplatten 1 und 3, so sind beide Condensatoren geladen. Entfernt man 1 von 2 und berührt man die Electrometernadel mit 1 so gibt diese den Ausschlag $-15{,}0$ Sc.; die Platte 3 zeigt die entsprechende positive Ladung.

Da kein Contact heterogener Metalle stattgefunden hat, meint Exner, dass die Contacttheorie keine Erklärung von dieser Erscheinung zu geben vermag. Dem ist nicht so. Die Zinkplatte hat das Potential z und behält dieses Potential bei; die Kupferplatten haben ursprünglich alle das Potential c, während $c < z$. Nähert man nun 2 der Platte 1, dann steigt das Potential von 1; neutrale Flüssigkeit wird in 1 geschieden, der positive Bestandtheil wird abgestossen und fliesst theilweise auf 3, wenn 1 und 3 miteinander verbunden werden. Hebt man die Verbindung zwischen 1 und 3 auf, entfernt man 1 von der Platte 2, dann sinkt das Potential von 1 unter c; bei Berührung mit der Electrometernadel sinkt das Potential der Nadel unter a, und man erhält einen Ausschlag.

Versuch X. Der Condensator *A* besteht aus den Zinkplatten 1 und 2, der Condensator *B* aus den Kupferplatten 3 und 4; 2 ist fortwährend abgeleitet; 1, 3 und 4 isolirt. Verbindet man 1 und 3, dann bewirkt keine der Platten 1 und 3 einen Ausschlag der Electrometernadel. Hier hat man, so meint Exner, Contact zwischen Zink und Kupfer, und keine Electricitätserregung.

Exner sagt nicht, ob die Platten 1, 3 und 4 abgeleitet worden sind, nachdem sie ihre Stellung als Condensatorplatten eingenommen hatten, oder vorher. Ich setze ersteres voraus. Dann haben beide Zinkplatten das Potential z, die beiden Kupferplatten das Potential c; verbindet man jetzt die Zinkplatte 1 mit der Kupferplatte 3, so bleiben die Potentiale resp. z und c; die Berührung der Platten mit der Electrometernadel kann zu keinem Ausschlage Veranlassung geben.

Versuch XI. Der Condensator *A* besteht aus den Zinkplatten 1 und 2, der Condensator *B* aus der Zinkplatte 3 und der Kupferplatte 4, der Condensator *C* aus den Kupferplatten 5 und 6. Die Zinkplatte 2 und die Kupferplatte 6 werden, wie ich glaube (denn Exner spricht nicht davon), fortwährend abgeleitet; ähnlich glaube ich, dass alle Platten, bevor sie ihre Stellungen als Condensatorplatten einnehmen, abgeleitet werden.

Bringt man sie auf ihren Platz, verbindet man 1 mit 3 und 4 mit 5; hebt man diese Verbindungen auf und berührt man die Electrometernadel mit der Kupferplatte 4, so erhält man den Ausschlag — 19,5 Sc. Hier hat man wieder Electricitätserregung ohne Berührung heterogener Metalle.

Die Erklärung, welche mir die richtige scheint, ist ganz übereinstimmend mit der Erklärung, welche ich vom Versuche IX gab; es ist unnöthig, sie zu wiederholen.

Versuch XII. Ueber diesen Versuch habe ich wenig zu sagen. Exner meint, wenn seine Theorie richtig ist, dass die Wirkung einer Zinkplatte sich dadurch nachahmen lässt, dass man eine nicht oxydirte Metallplatte mit einer dünnen Schicht einer isolirenden Substanz überzieht und

diese Schicht etwa durch Reibung electrisch macht. Aber dies ist auch der Fall, wenn meine Vorstellung richtig ist.

Noch wenige Worte über Exner's Theorie[1]) selbst. Ein Stück Zink wird von dem Sauerstoff der Atmosphäre oxydirt; das Metall wird negativ electrisch, die Oxydschicht positiv electrisch. Nur wenn eine bestimmte Potentialdifferenz $2E$ zwischen Metall und Oxydschicht erreicht ist, wird die chemische Energie, welche verloren geht, in Wärme umgesetzt. Das Stück Zink bekommt das Potential $-E$; die Oxydschicht das Potential $+E$. Bringt man mit dem Zink ein Stück Platin in Berührung, das neutral ist, weil es nicht von dem Sauerstoff angegriffen wird, so fliesst ein Theil der negativen Electricität vom Zink zum Platin; beide erhalten das Potential $-P$. Die positive Electricität der Oxydschicht fliesst nicht zum Platin, weil die Oxydschicht die Electricität gar nicht leitet. Da das Potential des Zinks $-P$ wird, sagt Exner, dass das freie Potential der Oxydschicht $E-P$ wird, und daher die Potentialdifferenz zwischen Platin und Oxydschicht E. Von freiem oder gebundenem Potential habe ich niemals gehört; überdies, wenn das Potential des Zinks von $-E$ bis $-P$ steigt und die Electricitätsmenge der Oxydschicht sich nicht ändert, muss nothwendig das Potential der Oxydschicht mitsteigen und kann unmöglich sinken.

Ueber das von Exner behauptete Factum, dass die Potentialdifferenz zwischen zwei Stücken Metall gemessen wird durch die halbe Differenz ihrer Verbrennungswärme, kann nur das Experiment entscheiden. Ich bemerke nur, dass die Messungen Exner's merklich abweichen von denen Kohlrausch's und anderer. Aber es ist gewiss, auch wenn das genannte Factum nicht angezweifelt werden kann, dass Exner's Erklärung unhaltbar ist.

Durch seine Versuche hat Exner zu zeigen gesucht, dass bei Contact zwischen Zink und Kupfer keine Electricitätserregung stattfindet. Bis jetzt war es allgemein als Factum erkannt, dass dies immer geschieht, und behandelte

1) Exner, Wien. Ber. **80.** p. 307. 1879.

man nur die Frage, woher diese Electricität ihren Ursprung hatte. Wie kann Exner dieses Ausbleiben der Electricitätserregung erklären? Die Antwort wird von Exner selbst gegeben[1]); in diesen Fällen ist die Berührung der Metalle zu momentan, und dadurch die in dieser Zeit erzeugte Electricität zu gering, um einen merkbaren Effect hervorzubringen. Wie ich glaube bewiesen zu haben, weiss gerade die Contacttheorie von diesem scheinbaren Ausbleiben der Erregung vollständige Rechenschaft zu geben; aber nun hat Exner nachzuweisen, dass, wenn der Contact nicht momentan, aber von Dauer ist, auch die von ihm erwartete Electricitätserregung nicht ausbleibt.

Die Versuche Exner's sind nach meiner Ansicht von grösstem Interesse, erstens weil sie in vollster Uebereinstimmung mit der Contacttheorie stehen, und zweitens weil sie das bemerkenswerthe Factum ergeben haben, dass der Erde eine Stelle in der Spannungsreihe zukommt.

Breda, Februar 1881.

VI. *Die Bestimmung der Ueberführungszahlen der Jonen für Lithium- und Kohlensäureverbindungen; von J. Kuschel.*

(Auszug aus der Dissertation des Verf. Breslau 1881.)

Die Kenntniss der Ueberführungszahlen, besonders für verdünnte Lösungen, hat ein hohes Interesse gewonnen durch die Schlüsse, welche F. Kohlrausch[2]) aus ihnen in Verbindung mit dem galvanischen Leitungsvermögen zieht. Nach Kohlrausch kommt jedem electrochemischen Elemente in verdünnter wässeriger Lösung eine ganz bestimmte Beweglichkeit zu, gleichgültig, aus welcher Verbindung das Element electrolysirt wird. Um diese constanten Beweglichkeiten numerisch berechnen zu können, müssen von den ein-

1) Exner, Wien. Ber. **81.** p. 1220. 1880.

2) F. Kohlrausch, Wied. Ann. **6.** p. 1 u. 145. 1879.

zelnen Electrolyten das Leitungsvermögen und die Ueberführungszahlen bekannt sein. Das Leitungsvermögen einer grossen Anzahl von Electrolyten ist von Kohlrausch in der erwähnten Arbeit bestimmt worden. Anders verhält es sich mit den Ueberführungszahlen. Obgleich auch hierüber umfangreiche Arbeiten[1]) vorliegen, so sind doch die Ueberführungszahlen aller Lithium- und Kohlensäureverbindungen noch unbekannt, und über KOH und NaOH liegen nur wenige Beobachtungen vor. Hierauf wurde ich von Hrn. Prof. Dr. Dorn bei Gelegenheit der praktisch-physikalischen Uebungen aufmerksam gemacht, und meine Arbeit hat den Zweck, jene Lücke auszufüllen.

Bei den eigenen Untersuchungen, die ich unter der Leitung des Hrn. Prof. Dr. Dorn im königl. physikalischen Institut anstellte, erfreute ich mich noch der Unterstützung der Herren Prof. Dr. O. E. Meyer, Prof. Dr. Poleck und Dr. Schumann, von denen die beiden letzteren mir besonders bei dem chemischen Theile der Untersuchung mit ihrem Rathe zur Seite standen. Allen genannten Herren spreche ich an dieser Stelle meinen tiefgefühltesten Dank aus.

Hittorf[2]) hat bei Zugrundelegung der bekannten Anschauung von Grotthuss gezeigt, dass die Ueberführungszahlen die relativen Wege darstellen, welche die Jonen einzeln im Abstande der Molecüle zurücklegen. Es ist leicht, die von Hittorf angestellten Betrachtungen auch der von Clausius[3]) gegebenen Modification der Grotthuss'schen Theorie anzupassen, und man überzeugt sich, dass die Resultate von Kohlrausch dadurch nicht beeinflusst werden.

Es soll mit Hittorf die Ueberführungszahl des Anions mit n bezeichnet werden.

1) Faraday, Pogg. Ann. **32.** p. 436. 1834; Daniell u. Miller, Pogg. Ann. **64.** p. 18. 1845; Hittorf, Pogg. Ann. **89.** p. 177. 1853. **98.** p. 1. 1856. **103.** p. 1. 1858. **106.** p. 337 u. 513. 1859; G. Wiedemann, Pogg. Ann. **99.** p. 177. 1856. **104.** p. 162. 1858; Weiske, Pogg. Ann. **103.** p. 466. 1858; Bourgoin, Ann. de chim. et de phys. (4) **15.** p. 18. 1868.

2) Hittorf, Pogg. Ann. **89.** p. 181. 1853.

3) Clausius, Mech. Wärmetheorie. **2.** p. 164.

Meine eigenen Untersuchungen führte ich nach den Methoden von Hittorf aus. Die Chemikalien, mit welchen ich arbeitete, waren zum Theil aus der Fabrik des Hrn. Trommsdorf in Erfurt (KCl, LiCl, LiJ, K_2CO_3, Na_2CO_3, $AgNO_3$), zum Theil von Hrn. Apotheker Maschke in Breslau bezogen (KOH, NaOH, LiOH, (Schuchardt, Görlitz) Li_2SO_4, Li_2CO_3, $BaCl_2$, H_2SO_4). HJ und H_2S wurden im Laboratorium des Hrn. Prof. Dr. Poleck dargestellt.

Die Bestimmung der specifischen Gewichte der einzelnen Lösungen geschah mit einer Mohr'schen Wage, welche die 4. Decimale zu schätzen gestattete. Mit der Formel:

$$d' = d\left[1 - \left(1 - w_{15} + k\,(t' - 15) + \lambda\right)\right] + \lambda$$

wurden dieselben alsdann auf Wasser im Maximum der Dichtigkeit bezogen. In dieser Formel bedeutet d das mit der Mohr'schen Wage beobachtete specifische Gewicht; t' die Temperatur der Lösung bei der Beobachtung, w_{15} die Dichtigkeit des Wassers bei 15°, also $1 - w_{15} = 0{,}00085$, k den Ausdehnungscoëfficienten des Glases, $k = 0{,}000\,025$ und λ die Dichtigkeit der Luft, wofür hier der Werth $\lambda = 0{,}0012$ gesetzt werden darf. Die übrigen Wägungen wurden auf einer Staudinger'schen Wage (Tragkraft 1 kg, Empfindlichkeit 1 Scalentheil = 0,7 mg) im königl. physikalischen Institut mit Schwingungsbeobachtungen ausgeführt und auf den leeren Raum reducirt.[1]) Bei der Ausrechnung der Ueberführungszahlen benutzte ich die Aequivalentzahlen von Stas. Die Electrolyse geschah bald mit Bunsen'schen, bald mit Grove'schen Elementen, deren Zahl je nach der Concentration der Lösung 5 bis 10 betrug.

Der Apparat, Taf. II Fig. 10, den ich zu meinen ersten Versuchen anwendete, hatte Aehnlichkeit mit dem von Hittorf[2]) bei der Untersuchung von Chlorkalium construirten. Die nähere Einrichtung desselben ergibt sich aus der Figur. Die untere positive Electrode (Anode) bestand aus Cadmium, die obere negative (Kathode) bildete ein Platinblech. Die Oeffnungen

1) Kohlrausch, Prakt. Phys. Tab. 8 p. 229.
2) Hittorf, Pogg. Ann. 98. p. 12. 1856.

an den Hälsen der auf das unterste Gefäss aufgesetzten Gläschen waren mit Goldschlägerhaut überbunden, sodass der ganze Apparat in mehrere Zellen eingetheilt war. In dem die Anode enthaltenden Gefässe befand sich ein eingeschliffener Glasring, auf dessen unterer Seite sich ebenfalls eine Goldschlägerhaut befand.

Dieser Apparat stand mir in zwei verschiedenen Grössen zur Verfügung. Beim kleineren hatte das Gefäss mit der Cadmiumelectrode eine Höhe von 105 mm und einen Durchmesser von 25 mm. Der Durchmesser des eingeschliffenen Ringes betrug 20 mm, seine Höhe 19 mm. Die Höhe der einzelnen aufgesetzten Gläschen war ungefähr 54 mm und ihr Durchmesser 35 mm. Beim grösseren Apparat betrug die Höhe des Gefässes mit der Anode 113 mm, der Durchmesser 50 mm. Der Glasring hatte eine Höhe von 20 mm und einen Durchmesser von 42 mm. Die Höhe der darüber befindlichen Gläschen war 52 mm, ihr Durchmesser 50 mm.

Die Lösungen bis zur Concentration von 1% einschliesslich wurden in dem kleineren, die verdünnteren Lösungen in dem grösseren Apparate untersucht.

Die Mengen der ausgeschiedenen Jonen wurden durch ein in den Stromkreis eingeschaltetes Silbervoltameter bestimmt.

Die Electrolyte, deren Untersuchung mich zunächst beschäftigte, waren Chlorkalium, Chlorlithium und Jodlithium. Die Untersuchung von Chlorkalium wurde vorgenommen, um die Brauchbarkeit der Apparate zu prüfen, und um einen Vergleich zwischen meinen Resultaten und den von Hittorf[1]) gefundenen Zahlen zu erhalten. Es ergibt sich folgende Zusammenstellung:

Resultate von Hittorf:

Spec. Gew. d. Lös.	Gew. d. H_2O auf 1 g KCl	n	Spec. Gew. d. Lös.	Gew. d. H_2O auf 1 g KCl	n
1,1155	4,845	0,516	1,0162	39,44	0,518
1,1034	6,610	0,516	1,0025	253,7	0,509
„	„	0,516	„	„	0,520
1,0342	18,41	0,514	1,0014	449,1	0,503
1,0162	39,42	0,512			

1) Hittorf, Pogg. Ann. 98. p. 26. 1856.

Die von mir gefundenen Resultate sind:

Spec. Gew. d. Lös.	Gew. d. H_2O auf 1 g KCl	n	Spec. Gew. d. Lös.	Gew. d. H_2O auf 1 g KCl	n
1,1028	6,629	0,521	1,0160	41,372	0,505
1,0335	18,579	0,517	1,0016	443,3	0,530

a. Chlorlithium. — Im Folgenden soll ein Versuch mit Chlorlithium beschrieben und ausgerechnet werden.

Nachdem die Cadmiumelectrode amalgamirt worden war, wurde der Glasring eingesetzt, das Gefäss mit einer geschliffenen Glasplatte bedeckt und gewogen. Dieses Gefäss und die beiden zunächst darauf zu setzenden Gläschen wurden dann mit der betreffenden Lösung von LiCl gefüllt. In das oberste Gläschen wurde Salzsäure gebracht, deren spec. Gewicht um vieles niedriger war als das spec. Gewicht der darunter befindlichen Lösung. Nachdem noch das Voltameter in den Stromkreis eingeschaltet war, wurde der Strom geschlossen. Das an der Anode auftretende $CdCl_2$ sank auf den Boden des Gefässes herab. In den concentrirteren Lösungen war das Herabsinken immer deutlich wahrzunehmen; es wurden stets Strömungen von der unteren Fläche der Anode aus nach dem Boden des Gefässes beobachtet. In nur geringer Entfernung über der Anode zeigte sich immer eine spiegelnde Schicht, die sich über den ganzen Querschnitt des Gefässes ausdehnte.

Wenn der Strom eine genügende Menge Silber im Voltameter reducirt hatte, wurde er unterbrochen. Nachdem der Apparat auseinander genommen und das Gefäss mit der Anode sofort wieder mit der Glasplatte bedeckt worden war, wurde zunächst die Lösung an der Trennungsstelle, d. h. die im Gläschen über dem Gefäss mit der Anode befindliche untersucht. Diese Lösung musste unverändert geblieben sein; sie durfte keine freie Säure und kein Cadmium enthalten. Die Neutralität der Lösung wurde durch Lackmuspapier geprüft; ob Cadmium darin enthalten war, entschied Schwefelwasserstoff. Zeigte sich die Lösung in diesem Gläschen unverändert, so wurde der Versuch fortgesetzt. Das Gefäss mit der Anode wurde mit der darin befindlichen Lösung gewogen. Die Differenz der Gewichte dieses Ge-

fässes nach und vor der Electrolyse gab das Gewicht der Lösung mit Ausschluss des Cadmiums, deren Bestandtheile durch die Analyse ermittelt werden mussten. Der Chlorgehalt der Lösung wurde als AgCl bestimmt.

Das spec. Gewicht der Lösung war 1,0097 bei der Temperatur 17,0°. 35,0024 g der Lösung gaben 3,9883 g AgCl; diese enthalten 0,9863 g Cl. Die analysirte Lösung enthielt demnach 1,1820 g LiCl und 33,8204 g H_2O. Auf 1 g LiCl kamen mithin 28,621 g H_2O.

Im Voltameter wurden 0,4125 g Ag reducirt. Diesen sind 0,1355 g Cl äquivalent. Nach der Electrolyse wog die Lösung um die Anode mit Ausschluss des Cadmiums 17,3048 g und gab 2,3660 g AgCl; sie führte also 0,5851 g Cl. An Cd waren gebunden 0,1355 g Cl, an Li 0,4496 g. Diese bilden 0,5388 g LiCl. Die Wassermenge, die sich nach der Electrolyse um die Anode befand, betrug daher:

$$17{,}3048 - \{0{,}5388 + 0{,}1355\} = 16{,}6305 \text{ g}.$$

16,6305 g H_2O führten vor der Electrolyse 0,4850 g Cl. Es wurden übergeführt: $0{,}5851 - 0{,}4850 = 0{,}1001$ g Cl.

Hieraus folgt:

$$n = \frac{0{,}1001}{0{,}1355} = 0{,}738.$$

Die Resultate, die ich in dieser Weise erhalten habe, sind in Tabelle Nr. 1 (p. 295) zusammengestellt. Die mit m überschriebene Spalte enthält die von Kohlrausch[1]) definirten Molecülzahlen. Dieselben gelten hier für 4°.

b. Jodlithium. — Die Untersuchung des Jodlithiums geschah in derselben Weise wie die des Chlorlithiums. In den höheren Concentrationen hatte die Lösung eine bräunliche Färbung, die von Spuren von freiem Jod herrührte. An Stelle der Salzsäure, die vorhin die Kathode umgab, wurde jetzt Jodwasserstoffsäure gebracht. Dieselbe enthielt ebenfalls Spuren von freiem Jod. Die Prüfung auf die Unveränderlichkeit der Lösung an der Trennungsstelle wurde in derselben Weise vorgenommen wie bei den vorigen Versuchen. Der Jodgehalt der Lösung wurde als AgJ bestimmt.

Die Tab. Nr. 2 (p. 296) enthält die gefundenen Resultate.

1) Kohlrausch, Wied. Ann. 6. p. 15, 1879.

Tabelle Nr. 1.

Chlorlithium.

Nr.	Spec. Gewicht der Lösung	Temp.	Gehalt der Lösung vor der Electrolyse: Die analysirte Lösung: wog:	gab: AgCl:	Gew. des H_2O auf 1 g LiCl:	m	Reducirtes Ag	Gehalt der Lösung um die Anode nach der Electrolyse. Die Lösung mit Ausschluss des Cd.: wog:	gab: AgCl:	Ueberführungszahlen des Cl n	Mittelwerthe	Werth von n zur Berechnung der Beweglichkeiten
1	1,1524	17,7°	6,2025	5,3270	2,928	6,895	0,4269	18,2554	16,0297	0,773	0,773	—
2	1,0735	20,7°	8,6696	3,7253	6,852	3,213	0,4794	17,5559	7,9749	0,751	0,753	—
	1,0735	20,7°	6,8129	2,9373	6,853		0,4808	17,6469	8,0162	0,755		
3	1,0418	18,8°	13,2353	3,2533	12,727	1,784	0,4348	16,9329	4,5688	0,746	0,738	—
	1,0418	18,8°	17,3367	4,2623	12,724		0,4680	16,9367	4,5914	0,728		
4	1,0197	17,0°	29,9876	3,4156	28,623	0,809	0,4421	17,2933	2,3893	0,733	0,739	—
	1,0197	17,0°	35,0024	3,9883	28,621		0,4125	17,3048	2,3660	0,738		
	1,0197	17,0°	24,3083	2,7705	28,609		0,3723	17,3030	2,3312	0,746		
	1,0195	16,1°	25,2633	2,8766	28,634		0,3522	17,2903	2,3060	0,740		
5	1,0060	15,2°	40,5347	1,3634	99,320	0,235	0,2395	16,6315	0,7839	0,711	0,718	0,70
	1,0060	15,2°	33,8741	1,1407	99,195		0,1993	16,7775	0,7560	0,726		
6	1,0032	14,4°	46,5522	0,7841	199,345	0,118	0,4800	107,5489	2,2526	0,694	0,699	
7	1,0030	12,8°	53,2545	0,7870	227,326	0,103	0,4411	105,6940	1,9739	0,705		—
8	1,0011	16,2°	71,1643	0,4768	502,644	0,046	0,3823	106,1088	1,0507	0,670	0,674	—
9	1,0008	17,5°	19,4115	1,1112	587,757	0,039	0,2764	101,3872	0,8302	0,679		

Tabelle Nr. 2. **Jodlithium.**

Nr.	Spec. Gewicht der Lösung	Temp.	Gehalt der Lösung vor der Electrolyse: Die analysirte Lösung wog:	gab: AgJ:	Gew. des H_2O auf 1 g LiJ:	m	Reducirtes Ag	Gehalt der Lösung um die Anode nach der Electrolyse. Die Lösung mit Ausschluss des Cd wog:	gab: AgJ:	Ueberführungszahlen des J n	Mittelwerthe	Werth von n zur Berechnung der Beweglichkeiten
1	1,3055	16,8°	12,7725	7,1761	2,1217	3,118	0,2258	21,2816	12,2052	0,719	0,719	—
2	1,1383	19,7°	14,9142	4,3492	5,0142	1,411	0,2292	18,7544	5,7683	0,709	0,712	—
	1,1383	19,7°	15,4560	4,5102	5,0101		0,2275	18,8396	5,7974	0,716		
3	1,0658	17,3°	16,0279	2,3715	10,854	0,670	0,2061	17,6156	2,9000	0,710	0,718	—
	1,0658	17,3°	9,6357	1,4246	10,862		0,2153	17,4368	2,8993	0,744		
4	1,0640	19,0°	15,0019	2,1844	11,045	0,658	0,2078	17,3092	2,8126	0,700		
5	1,0320	19,3°	14,2894	1,0689	22,447	0,328	0,1965	16,0901	1,4928	0,705	0,706	0,70
	1,0320	19,3°	12,2806	0,9185	22,450		0,2167	16,4328	1,5493	0,707		
6	1,0073	16,0°	18,9358	0,3285	100,111	0,074	0,1095	16,1225	0,4450	0,700	0,692	
	1,0073	16,0°	27,9697	0,4835	100,445		0,1244	15,9205	0,4584	0,683		
	1,0073	16,0°	22,5819	0,3908	100,349		0,1199	16,2456	0,4600	0,692		
7	1,0040	14,5°	36,1709	0,3177	198,66	0,037	0,1473	106,8758	1,1649	0,709	0,702	—
	1,0040	14,5°	37,5291	0,3308	197,97		0,1449	106,1213	1,1527	0,692		
	1,0040	14,5°	27,5928	0,2432	198,00		0,1340	107,0008	1,1481	0,707		
8	1,0018	14,2°	65,6325	0,2264	507,47	0,014	0,1021	105,7376	0,5154	0,680	0,682	—
	1,0018	14,2°	66,0184	0,2287	505,28		0,1223	107,9852	0,5559	0,684		

c. Die kohlensauren Verbindungen:

$$K_2CO_3, \quad Na_2CO_3, \quad Li_2CO_3.$$

Bei der Untersuchung der kohlensauren Verbindungen des Kaliums, Natriums und Lithiums benutzte ich einen Apparat, der dem von Hittorff[1]) bei der Untersuchung des Chlorkaliums angewendeten ähnlich war. Dieser Apparat gestattete, die Lösung um die negative Electrode (Kathode) zur Bestimmung der Ueberführungszahl zu verwenden. Die Beschaffenheit des die negative Electrode enthaltenden Gefässes ergibt sich aus Fig. 11 Taf. II. Auf den offenen Schenkel des Gefässes wurden die beim vorigen Apparat benutzten Gläschen aufgesetzt. Die Electroden bildeten Platinbleche.

Auch dieser Apparat war in zwei verschiedenen Grössen angefertigt. Das Gefäss mit der negativen Electrode hatte beim kleineren eine Höhe von 51 mm und beim grösseren eine Höhe von 90 mm. Dort fasste es ungefähr 25 g H_2O, während es hier 50 bis 60 g aufnahm.

Der Gang der Untersuchung war im allgemeinen derselbe wie früher. Die unteren drei Gefässe wurden mit der zu untersuchenden Lösung gefüllt, das obere mit einer viel verdünnteren. Die Analyse wurde auf das Alkalimetall ausgeführt und der Gehalt der Lösung an demselben aus dem erhaltenen schwefelsauren Salz bestimmt. Bei der Berechnung der Ueberführungszahl wurde noch der Umstand berücksichtigt, dass an der negativen Electrode eine neue Verbindung entsteht, und dass Wasserstoff dort entweicht.

Um die Unveränderlichkeit der Lösung an der Trennungsstelle festzustellen, wurde zur Lösung aus dem betreffenden Gläschen Chlorbarium im Ueberschuss zugesetzt. Der entstandene kohlensaure Baryt wurde abfiltrirt und das Filtrat auf seine Neutralität mit Lackmuspapier untersucht. Es durfte, vorausgesetzt dass die Lösung an der Trennungsstelle unverändert geblieben war, keine Reaction auf Lackmus eintreten. Die Umsetzung wird durch folgende Formel ausgedrückt:

---

1) Hittorff, Pogg. Ann. **103.** p. 37. 1857.

$$M_2CO_3 + 3\,BaCl_2 + 2\,MOH = \underset{\text{unlöslich}}{BaCO_3} + 4\,MCl + \underset{\text{alkalisch}}{Ba(OH)_2} + \underset{\text{neutral}}{BaCl_2}$$

$$M_2CO_3 + 3\,BaCl_2 = \underset{\text{unlöslich}}{BaCO_3} + 2\,MCl + 2\,\underset{\text{neutral}}{BaCl_2}.$$

Zuerst wurde das kohlensaure Kali untersucht. Das specifische Gewicht der Lösung war 1,0903 bei der Temperatur 22,1°. 12,5774 g Lösung gaben 1,5915 g K_2SO_4. Diese enthalten 0,6982 g K. Diese Menge K bildet 1,2624 g K_2CO_3. Folglich führten vor der Electrolyse 11,3150 g H_2O 0,6982 g K, und es kamen auf 1 g K_2CO_3 8,963 g H_2O.

Im Voltameter wurden 0,4920 g Ag reducirt. Diesen sind äquivalent 0,0046 g H und 0,1784 g K. Nach der Electrolyse wog die Lösung um die negative Electrode 22,0023 g und gab 3,0107 g K_2SO_4. Sie enthielt also 1,3516 g K. Zur Bildung von KOH waren 0,1784 g K verwendet, und es waren mithin 1,1732 g K zu K_2CO_3 gebunden. Sie geben 2,0728 g K_2CO_3. Die Wassermenge, welche die negative Electrode umgab, betrug:

$$22{,}0023 + 0{,}0046 - (0{,}1784 + 2{,}0728) = 19{,}7557 \text{ g}.$$

Vor der Electrolyse führte diese Wassermenge 1,2474 g K. Es wurden übergeführt 1,3516 – 1,2474 = 0,1042 g K und folglich ist:

$$1 - n = \frac{0{,}1042}{0{,}1784} = 0{,}584.$$

Die erhaltenen Resultate sind in der Tabelle Nr. 3 (p. 299) zusammengestellt.

Die jetzt folgenden Untersuchungen des kohlensauren Natrons und des kohlensauren Lithiums wurden in derselben Weise wie die des vorigen Electrolytes geführt. Beim kohlensauren Lithium kommen der schweren Löslichkeit wegen nur wenige Lösungen in Betracht. Die gefundenen Resultate sind in den beiden Tabellen Nr. 4 und Nr. 5 (p. 300) enthalten.

d. Schwefelsaures Lithium. Das schwefelsaure Lithium wurde in derselben Weise und in demselben Apparat wie die kohlensauren Alkalien behandelt. Die Prüfung auf die Unveränderlichkeit der Trennungsstelle war hier einfacher als bei den vorigen Versuchen. Da das Salz neutral war,

Tabelle Nr. 3.

Kohlensaures Kalium.

Nr.	Spec. Gewicht der Lösung	Temp.	Gehalt d. Lösung vor der Electrolyse: Die analysirte Lösung wog:	gab K_2SO_4:	Gew. des H_2O auf 1 g K_2CO_3	m	Reducirtes Ag	Gehalt der Lösung nach der Electrolyse. Die Lösung um die Kathode wog:	gab K_2SO_4:	Ueberführungszahlen: $1-n$	Mittelwerthe	n	Mittelwerthe	Werth von n zur Berechnung der Beweglichkeiten
1	1,4025	26,0°	10,7858	5,3567	1,5383	8,112	0,5152	28,9666	14,6264	0,660	0,659	0,340	0,341	—
	1,4025	26,0°	9,6747	4,8088	1,5363		0,4584	27,5803	13,9220	0,659		0,441		
2	1,1850	20,5°	14,3145	3,5426	4,0939	3,147	0,7829	22,8753	6,0206	0,597	0,596	0,403	0,404	—
	1,1833	24,9°	11,7549	2,9067	4,0983		0,9076	23,1759	6,1469	0,596		0,404		
3	1,0903	22,1°	12,5774	1,5915	8,9632	1,607	0,4920	22,0022	3,0107	0,584	0,584	0,416	0,416	—
	1,0903	22,1°	14,2744	1,8073	8,9572		0,4987	22,7485	3,1099	0,584		0,416		
4	1,0430	22,5°	17,1770	1,0819	19,0144	0,764	0,3784	22,6475	1,5949	0,556	0,563	0,444	0,437	—
	1,0430	22,5°	14,4807	0,9107	19,0459		0,3383	20,9962	1,4745	0,570		0,430		
5	1,0244	24,4°	14,0185	0,5195	33,0161	0,441	0,2191	21,3938	0,8924	0,566	0,566	0,434	0,434	
6	1,0078	20,4°	37,5837	0,4830	97,0940	0,151	0,1700	51,0825	0,7420	0,621	0,623	0,379	0,377	0,39
	1,0077	21,6°	37,4554	0,4804	97,2800		0,1777	54,6732	0,7911	0,626		0,374		
7	1,0029	23,6°	38,8801	0,2464	197,946	0,074	0,1487	51,6982	0,4036	0,633	0,628	0,367	0,372	
	1,0023	24,8°	36,2393	0,2282	199,191		0,1343	45,7437	0,3557	0,624		0,376		
8	1,0002	23,9°	42,6202	0,1074	499,289	0,029	0,0723	45,5630	0,1552	0,691	0,698	0,309	0,302	—
	1,0002	23,9°	50,7866	0,1263	506,121		0,0687	46,9310	0,1558	0,705		0,295		

Tabelle Nr. 4. Kohlensaures Natrium.

Nr.	Spec. Gewicht der Lösung	Temp.	Gehalt d. Lösung vor der Electrolyse: Die analysirte Lösung: wog:	gab Na_2SO_4:	Gew. des H_2O auf 1 g Na_2CO_3:	m	Reducirtes Ag	Gehalt der Lösung nach d. Electrolyse. Die Lösung um die Kathode: wog:	gab Na_2SO_4	Ueberführungszahlen: $1-n$	Mittelwerthe	n	Mittelwerthe	Werth von n zur Berechnung der Beweglichkeiten
1	1,1383	24,9°	16,8436	2,9928	6,5386	2,844	0,3849	23,4804	4,2952	0,471	0,470	0,529	0,530	—
	1,1394	22,0°	15,3429	2,7246	6,5427		0,4390	23,6548	4,3445	0,469		0,531		
2	1,0501	23,0°	24,2980	1,6193	19,0982	0,985	0,4662	23,0106	1,6744	0,452	0,452	0,548	0,548	—
	1,0501	23,0°	19,5699	1,3034	19,0914		0,3015	21,9145	1,5520	0,452		0,548		
3	1,0085	25,0°	22,6689	0,3024	99,422	0,189	0,1622	47,3995	0,6837	0,481	0,481	0,519	0,519	0,50
	1,0086	23,9°	27,5840	0,3684	99,305		0,2213	50,6117	0,7461	0,481		0,519		
4	1,0035	23,7°	32,5842	0,2155	201,519	0,093	0,1378	45,4873	0,3492	0,532	0,525	0,468	0,474	
	1,0035	23,7°	33,3815	0,2211	201,186		0,1345	49,7960	0,3759	0,519		0,481		

Tabelle Nr. 5. Kohlensaures Lithium.

				Li_2SO_4:	Li_2CO_3:				Li_2SO_4:					
1	1,0060	25,5°	29,2954	0,3627	119,013	0,232	0,1990	47,2797	0,6278	0,414	0,418	0,586	0,582	0,59
	1,0060	25,5°	31,0223	0,3822	119,672		0,1843	48,9923	0,6438	0,423		0,577		
2	1,0042	21,4°	26,1889	0,1923	201,519	0,136	0,1728	50,2938	0,4060	0,416	0,407	0,584	0,593	
	1,0042	21,4°	32,6199	0,2421	199,318		0,2277	50,0225	0,4178	0,399		0,601		

Tabelle Nr. 6. Schwefelsaures Lithium.

				Li_2SO_4:	Li_2SO_4:				Li_2SO_4:					
1	1,0063	23,0°	26,2246	0,2283	113,842	0,159	0,1696	48,6861	0,4545	0,347	0,351	0,653	0,649	0,62
	1,0063	23,0°	24,1622	0,2098	114,181		0,1707	46,1056	0,4316	0,355		0,645		
2	1,0034	21,6°	26,6345	0,1318	201,141	0,090	0,1035	51,0140	0,2738	0,402	0,405	0,598	0,595	
	1,0034	21,6°	10,3968	0,0516	200,523		0,0815	50,3893	0,2672	0,409		0,591		

so musste es auch nach der Electrolyse neutral sein. Obgleich ich stets den grösseren Apparat anwendete, so vermischte sich doch das an der negativen Electrode sich bildende LiOH schnell mit der übrigen Lösung und drang bis an die Trennungsstelle vor. Bevor ich die Zeit ungefähr bestimmt hatte, während welcher die Trennungsstelle unverändert blieb, misslangen mehrere Versuche. Die Dauer des Stromes musste sehr beschränkt werden, wie aus dem reducirten Silber zu ersehen ist. Die nebenstehende Tabelle 6 (p. 300) enthält die gefundenen Resultate.

e. Die Aetzalkalien KOH, NaOH, LiOH. Die nun folgende Untersuchung der Aetzalkalien wurde in demselben Apparat vorgenommen wie die der kohlensauren Verbindungen. An Stelle der Goldschlägerhaut wurden dünne Thonplatten mit Asphaltlack auf die Gläschen aufgekittet. An der negativen Electrode bildet sich lediglich eine concentrirtere Lösung, und es dürfte daher eine Aenderung der Trennungsstelle nicht sobald eintreten. Vor jedem Versuch habe ich das Gefäss mit der negativen Electrode mit Schwefelsäure ausgewaschen und mit destillirtem Wasser ausgespült, wodurch die Bildung später aufsteigender Luftblasen verhindert wurde. Eine besondere Analyse der Lösung an der Trennungsstelle habe ich nicht ausgeführt.

Die Frage, welches die Jonen sind, in die der electrische Strom die Aetzalkalien in wässeriger Lösung zerlegt, wird entschieden, wenn mit Seebeck als negative Electrode Quecksilber benutzt wird. Wenn der Wasserstoff mit dem Alkalimetall wanderte, so müssten bei diesem Versuche Gasbläschen von der Quecksilberoberfläche aufsteigen, was jedoch nicht der Fall ist. Daraus folgt, dass die Jonen hier das Alkalimetall einerseits und das Hydroxyl OH andererseits sind.

Kali und Natron wurden von G. Wiedemann[1]) in je zwei Lösungen untersucht. Die dort gefundenen Ueberführungszahlen unterscheiden sich nicht wesentlich von meinen Resultaten. Nach Wiedemann ergab sich:

G. Wiedemann, Pogg. Ann. **99.** p. 187 u. 188. 1856.

Bei KOH		Bei NaOH	
Spec. Gew. d. Lös.	$1-n$	Spec. Gew. d. Lös.	$1-n$
1,0319	0,245	1,0624	0,161
1,0281	0,215	1,0503	0,157

Die von mir gefundenen Resultate sind in den Tabellen Nr. 7, 8 und 9 (p. 303) zusammengestellt.

Die Lösung des Aetzlithions enthielt bei ihrer Herstellung ausser geringen Mengen von Kohlensäure viel mechanische Verunreinigung. Um letztere zu entfernen, wurde die ganze Lösung in einen engen hohen Standcylinder gebracht und dort eine Woche sich selbst überlassen. Nach Verlauf dieser Zeit hatte sich die Verunreinigung am Boden des Gefässes abgesetzt, und die klare Lösung konnte abgenommen und zu den Versuchen verwendet werden.

Die Ueberführungszahl für Lithium ist bei der concentrirtesten Lösung wegen eines Fehlers in der Analyse nach der Electrolyse als zu niedrig anzusehen. Bei dem zweiten Versuch mit der verdünntesten Lösung musste der Strom sehr bald unterbrochen werden, weil die Asphaltkittung am Gläschen mit der positiven Electrode undicht wurde. Es wurde nur wenig Silber reducirt, und die Beobachtungsfehler mögen einen erheblichen Einfluss auf das Resultat ausüben.

Der Zusammenhang zwischen dem Leitungsvermögen eines Electrolytes in verdünnter wässeriger Lösung und den Ueberführungszahlen seiner Jonen ist nach Kohlrausch[1]) durch folgende Gleichungen dargestellt:

$$u + v = \lambda, \quad \text{und:} \quad n = \frac{v}{u+v}.$$

Hierin bedeutet λ das Leitungsvermögen in verdünnter wässeriger Lösung. u ist die Beweglichkeit des Kations, v die des Anions. n bedeutet die Ueberführungszahl des Anions.

Mit Benutzung der von Kohlrausch beobachteten Leitungsvermögen und der von mir bestimmten Ueberführungszahlen habe ich die Beweglichkeiten der betreffenden electro-

1) Kohlrausch, Wied. Ann. **6**. p. 170 u. s. f. 1879.

Tabelle Nr. 7.

Nr.	Spec. Gewicht der Lösung	Temp.	Gehalt d. Lösung vor der Electrolyse: Die analysirte Lösung: wog:	gab K_2SO_4:	Gew. des H_2O auf 1 g KOH:	m	Reducirtes Ag	Gehalt der Lösung nach d. Electrolyse: Die Lösung um die Kathode: wog:	gab K_2SO_4:	Ueberführungszahlen: $1-n$	Mittelwerthe	n	Mittelwerthe	Werth von n zur Berechnung der Beweglichkeiten
1	1,0382	23,0°	16,5895	1,1194	22,0135	0,804	0,6209	52,4040	3,6657	0,269	0,261	0,731	0,739	—
	1,0382	23,0°	22,6177	1,5298	21,9585		0,6457	56,9705	3,9805	0,254		0,746		
2	1,0063	27,0°	24,8302	0,4081	93,488	0,190	0,3366	57,5205	1,0182	0,270	0,270	0,730	0,730	0,74
	1,0063	27,0°	26,3967	0,4337	93,512		0,2640	56,9239	0,9922	0,270		0,730		
3	1,0038	22,0°	23,7088	0,2132	171,776	0,103	0,1603	52,7993	0,5068	0,268	0,258	0,732	0,742	
	1,0038	22,0°	24,0370	0,2157	172,076		0,1738	57,6653	0,5520	0,248		0,752		

Tabelle Nr. 8. Aetznatron.

				Na_2SO_4:	NaOH				Na_2SO_4:					
1	1,0443	25,1°	19,1586	1,4146	23,0384	1,084	0,6121	50,9052	3,8275	0,178	0,173	0,822	0,827	—
	1,0443	25,1°	13,1664	0,9733	23,0116		0,7494	57,8272	4,3552	0,169		0,831		
2	1,0083	22,8°	18,7109	0,2906	113,284	0,285	0,2988	58,0679	0,9419	0,205	0,200	0,795	0,800	0,82
	1,0083	22,8°	19,0849	0,2974	112,923		0,3189	57,1174	0,9305	0,195		0,805		
3	1,0038	20,5°	28,9026	0,2221	230,011	0,108	0,1325	58,2578	0,4610	0,153	0,157	0,847	0,843	
	1,0038	20,5°	28,5678	0,2192	230,384		0,1326	59,4163	0,4698	0,161		0,839		

Tabelle Nr. 9. Aetzlithion.

				Li_2SO_4:	LiOH:				Li_2SO_4:					
1	1,0378	25,0°	14,8896	1,1813	27,892	1,495	0,4169	55,7273	4,4440	0,110	0,110	0,890	0,890	—
2	1,0100	21,4°	28,6579	0,6295	103,345	0,402	0,4777	57,6964	1,2999	0,135	0,137	0,865	0,863	0,86
	1,0100	21,4°	28,3563	0,6218	103,531		0,1397	55,9702	1,2372	0,140		0,860		
3	1,0045	21,0°	30,4840	0,3371	206,276	0,201	0,5409	57,0250	0,6699	0,143	0,143	0,857	0,857	—
	1,0045	21,0°	38,3759	0,4238	206,571		0,0716	55,2216	0,6157	0,161	0,161	0,839	0,839	

chemischen Elemente berechnet. Der für n benutzte Werth findet sich in der letzten Spalte jeder Tabelle. Bei der Bestimmung dieses Werthes verfuhr ich ähnlich wie Kohlrausch[1]) bei seinen Rechnungen, indem ich für n den Mittelwerth annahm, der aus den Versuchen sich ergab, bei welchen m zwischen 0,5 und 0,05 lag.

Es ergaben sich folgende Beweglichkeiten des Lithiums in seinen einzelnen Verbindungen.

Aus dem	Chloride,	Jodide,	Sulphate,	Oxydhydr.	Mittelwerth
$u\,10^7 =$	21,0	22,8	19,4	21	21

Der Grund, warum das kohlensaure Lithium hier nicht berücksichtigt wurde, wird später angegeben werden.

Ferner ergeben sich folgende Beweglichkeiten:

Aus dem	Carbonat	Oxydhydrat	Mittelwerthe
Für Kalium	$u\,10^7 = 47{,}6$	51,3	49
„ Natrium	$u\,10^7 = 27{,}5$	32,0	30

Die Annahme von Kohlrausch, dass in den Verbindungen einwerthiger Metalle mit zweibasischen Säuren die Beweglichkeit des Metalles eine andere (kleinere) ist als in den Verbindungen einwerthiger Elemente, ist bei den kohlensauren Verbindungen nicht zutreffend. Aus den oben angegebenen Ueberführungszahlen in den kohlensauren Verbindungen folgt, dass die Beweglichkeit des Metalles hier nahe dieselbe ist, wie in den Verbindungen einwerthiger Elemente. Die Doppelatome K_2 und Na_2 bewegen sich in den kohlensauren Verbindungen K_2CO_3 und Na_2CO_3 mit derselben Leichtigkeit durch das Wasser, wie die einfachen Atome K und Na in den Verbindungen mit anderen einwerthigen Elementen. In Beziehung auf die Beweglichkeit der Jonen müssen die kohlensauren Verbindungen im Gegensatz zur Meinung von Kohlrausch[2]) von den schwefelsauren Verbindungen getrennt werden.

Ferner folgt:

Aus	K_2CO_3,	Na_2CO_3	Mittelwerth
Für CO_3	$v\,10^7 = 30{,}4$	27,5	29

1) Kohlrausch, Wied. Ann. 6. p. 163. 1879.
2) Kohlrausch, Wied. Ann. 6. p. 178. 1879.

Aus den Beobachtungen über das kohlensaure Lithium ergeben sich die Beweglichkeiten $u\,10^7 = 27$ und $v\,10^7 = 38$. Diese Werthe weichen von den oben gefundenen zu weit ab und konnten deshalb nicht mit in den Kreis der vorigen Betrachtungen gezogen werden. Da beide für u und v erhaltenen Zahlen zu gross erscheinen, so müssen wohl besondere Verhältnisse die Leitungsfähigkeit beeinflussen.

Es ergibt sich ferner:

Für Cl	aus LiCl	$v\,10^7 = 49$
Für J	aus LiJ	$v\,10^7 = 53$
Für SO_4	aus Li_2SO_4	$v\,10^7 = 32$

Endlich folgt:

Aus		KOH,	NaOH,	LiOH	Mittelwerth
Für OH	$v\,10^7 =$	146,5	145,9	129	140

Wenn jetzt noch die Beweglichkeiten der electrochemischen Elemente aus den einzelnen oben genannten Verbindungen in ähnlicher Weise, wie Kohlrausch[1]) es gethan hat, in einer Tabelle zusammengestellt werden, so nimmt dieselbe folgende Gestalt an[2]):

Aus . . .	KCl,	KBr,	KJ,	KCN,	KNO_3,	$KClO_3$,	$KC_2H_3O_2$,	K_2CO_3,	KOH,	Mittelwerthe
Für K $u\,10^7 =$	47,5	50,9	51,5	53,5	46,0	48,0	47,0	**47,6**	**51,3**	49

Aus . . .	NaCl,	NaJ,	$NaNO_3$,	$NaC_2H_3O_2$,	Na_2CO_3,	NaOH	
Für Na $u\,10^7 =$	30,7	33,6	29,6	31,3	**27,5**	**32**	31

Aus	LiCl,	LiJ,	Li_2SO_4,	LiOH	
Für Li $u\,10^7 =$	**21,0**	**22,8**	**19,4**	**21,0**	21

Ferner ergeben sich folgende Beweglichkeiten:

Aus . . .	KCl,	NH_4Cl,	NaCl,	LiCl,	$BaCl_2$,	$SrCl_2$,	$CaCl_2$,	MgCl,	$ZnCl_2$,	Mittelwerthe
Für Cl $v\,10^7 =$	49,4	48,4	50,2	**49,0**	49,2	50,3	50,2	48,8	47,7	49

Aus	KJ,	NaJ,	LiJ,	CaJ_2,	ZnJ_2	
Für J $v\,10^7 =$.	51,5	50,4	**53,0**	49,6	47,6	50

Aus	K_2CO_3,	Na_2CO_3	
Für CO_3 $v\,10^7 =$	**30,4**	**27,5**	29

Aus	KOH,	NaOH,	LiOH	
Für OH $v\,10^7 =$	**146,5**	**145,9**	**129,0**	140

1) Kohlrausch, Wied. Ann. **6.** p. 171. 1879.

2) Die von mir beobachteten Grössen sind hervorgehoben. Ausser meinen Beobachtungen benutzte ich das von Kohlrausch in den betreffenden Tabellen Wied. Ann. 6 angegebene Beobachtungsmaterial.

Wenn mit Hülfe der oben erwähnten Tabellen die Beweglichkeiten der electrochemischen Elemente in den schwefelsauren Verbindungen aufgestellt werden, so ergibt sich, dass die Beweglichkeit der Gruppe SO_4 von der Werthigkeit des Elementes abhängt, mit dem diese Gruppe verbunden ist. Die schwefelsauren Verbindungen müssen hiernach in zwei Classen eingetheilt werden. Zur ersten Classe gehören die schwefelsauren Verbindungen einwerthiger Elemente mit Ausnahme von Li_2SO_4; in die zweite Classe gehören die schwefelsauren Verbindungen zweiwerthiger Elemente. In jeder dieser Gruppen besitzt SO_4 eine verschiedene Beweglichkeit. Li_2SO_4 steht in Bezug auf die Beweglichkeit von SO_4 zwischen beiden Gruppen, und es muss wohl auch hier die Leitungsfähigkeit durch besondere Verhältnisse beeinflusst werden.

Mit den gefundenen Mittelwerthen der Beweglichkeiten u und v lassen sich jetzt umgekehrt die λ und n berechnen. Die folgende Tabelle enthält eine Zusammenstellung der berechneten λ und n mit den beobachteten Werthen dieser Grössen.

	Molecul. Leitungsvermögen $\lambda\,10^7$			Ueberführungszahl des Anions n		
	beob.	ber.	ber. — beob.	beob.	ber.	ber. — beob.
LiCl	70	70	± 0	0,70	0,70	±0,00
LiJ	76	71	− 5	0,70	0,70	±0,00
½ K_2CO_3	78	78	± 0	0,39	0,37	−0,02
½ Na_2CO_3	55	60	+ 5	0,50	0,48	−0,02
KOH	198	189	− 9	0,74	0,74	±0,00
NaOH	178	171	− 7	0,82	0,82	±0,00
LiOH	150	161	+11	0,86	0,87	+0,01
½ Li_2SO_4	51	53	+ 2	0,62	0,60	−0,02

Die Differenzen zwischen Rechnung und Beobachtung werden wohl auf Beobachtungsfehler zurückgeführt werden müssen, wenn man nicht mit Kohlrausch für wahrscheinlicher annimmt, dass das Gesetz der unabhängigen Wanderung der Jonen nur angenähert richtig ist.

Zusammenstellung der wichtigsten Resultate.

1. In den Verbindungen LiCl, LiJ, LiOH, KOH und NaOH befolgen die electrochemischen Elemente bei der

Electrolyse das von F. Kohlrausch aufgestellte Gesetz der unabhängigen Wanderung.

2. Die Beweglichkeit $u\,10^7$ des Lithiums ist 21.

3. In Beziehung auf die Beweglichkeit der Jonen müssen, im Gegensatz zur Meinung von Kohlrausch, die kohlensauren Verbindungen von den schwefelsauren Verbindungen getrennt werden. Die Beweglichkeiten der Jonen K und Na sind in den Carbonaten dieselben, wie in den Electrolyten, die aus zwei einwerthigen Elementen bestehen.

4. Die Beweglichkeit $v\,10^7$ der Gruppe CO_3 ist 29.

5. In den Verbindungen Li_2CO_3 und Li_2SO_4 wird die Leitungsfähigkeit durch besondere Verhältnisse beeinflusst.

VII. *Ueber das galvanische Verhalten der Kohle*[1]*;* *von Hanichi Muraoka aus Japan.*

§ 1.

Es ist durch die in den letzten Monaten erschienenen Arbeiten von Siemens[2]), Beetz[3]) und Borgmann[4]) als sicher nachgewiesen worden, dass die Kohle bei höherer Temperatur den electrischen Strom besser leitet, als bei niederer, und dass die entgegengesetzten Resultate von Auerbach[5]) auf Contactfehlern beruhen. Ich habe vor dem Erscheinen der Siemens'schen Arbeit eine Reihe von verschiedenen Kohlen auf ihr galvanisches Leitungsvermögen untersucht und habe für alle Kohlensorten das gleiche Resultat wie die oben genannten erhalten.. Da jedoch meine Untersuchungsmethode in Beziehung auf Contacte, auf die es bei diesen Untersuchungen vor allen Dingen ankommt,

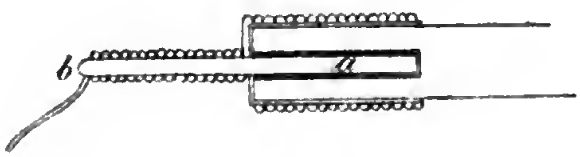
1) Auszug aus der Dissertation. Strassburg 1881.
2) Siemens, Berl. Ber. 1880. p. 1.
3) Beetz, Wied. Ann. **12.** p. 65. 1881.
4) Borgmann, Wied. Ann. **11.** p. 1041. 1880.
5) Auerbach, Gött. Nachr. p. 269. 1879.

und auch in anderen Punkten eine von der Siemens'schen abweichende ist, da ich ferner eine grosse Anzahl von verschiedenen Kohlensorten untersuchte, so will ich kurz meine Methode und Resultate angeben. Ausserdem habe ich gefunden, dass zwischen verschiedenen Kohlensorten Thermoströme von ziemlich bedeutender Stärke entstehen, und habe bei einer Anzahl von Combinationen verschiedener Kohlen deren Grösse gemessen.

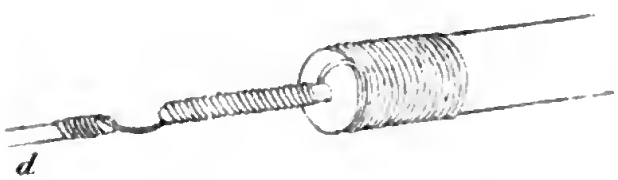
§ 2. Contacte, Heizung und Messmethode.

Was zunächst die Contacte anbetrifft, so gibt ein einfaches Anlöthen der Drähte mit Zinnloth oder Schlagloth an die verkupferten Kohlenenden wohl bis 100° sichere Berührung, bei höheren Temperaturen aber halten diese Contacte nicht mehr aus. Die Siemens'sche Methode, Kohle und Drähte zusammen zu verkupfern, konnte ich bei den mir zu Gebote stehenden Mitteln nicht anwenden, da es sehr schwer ist, eine gute Verkupferung der Kohle und Drähte zusammen zu erlangen. Ich benutzte endlich die auffallend geringe Ausdehnung der Kohle, über welche ich weiter unten einige Messungen angeben werde, dazu, um auf bequeme Weise Contacte zu erhalten, die allen Anforderungen genügen.

Figur 1a



Figur 1b



Ich bohrte nämlich, wie die Fig. 1*a* zeigt, in die Enden der Kohle axial Löcher *a* von 10 bis 15 mm Länge und verkupferte die Enden der Kohle und die Löcher. In diese verkupferten Löcher brachte ich Silberstückchen oder auch Schlagloth hinein und steckte dann einen dicht anschliessenden Kupferstab *b* hinzu, dessen Ende noch aus der Kohle etwa 20 mm herausragte. An dieses heraustretende

Ende des Kupferstabes sowohl als auch an das verkupferte Ende der Kohle wurden dünne Schlaglothplatten gelegt. Darauf wurde ein dünnerer Draht fest und dicht an die Kohle und den Kupferstab gewickelt (Fig. 1*b*) und nun das Ganze unter Benutzung von Borax in der Stichflamme erhitzt, bis das Schlagloth schmolz. Dabei wurde der Kupferstab in das Loch der Kohle hineingedrückt, bis er das Ende desselben erreichte. Die Folge davon war, dass der Kupferstab und die inneren Wände des Loches in der Kohle, die ja verkupfert waren, in vollständig metallischem Contact standen. Dieser Contact nun, der für niedere Temperaturen ebenso sicher ist wie der von Siemens, muss bei höheren Temperaturen mindestens ebenso gut bleiben. Der Kupferstab im Inneren der Kohle dehnt sich mit steigender Temperatur weit stärker aus, als die Kohle, und der Contact kann deshalb niemals gelockert werden.

Um die Kohle auf hohe Temperaturen zu bringen und sie eine Zeit lang (15—20 Minuten) auf bestimmter Temperatur zu erhalten, brachte ich dieselbe in einen Heizapparat, der folgendermassen construirt war. Eine Eisenröhre von 350 mm Länge und 40 mm Durchmesser, die auf vier Eisenfüssen steht, enthält im Inneren eine längere und engere Eisenröhre von 450 mm Länge und 20 mm Durchmesser, die durch verschiebbare Eisenringe in ihr befestigt ist. Die innere Röhre diente zur Aufnahme einer Glasröhre, welche die Kohle und ein Thermometer enthielt. Alle Zwischenräume wurden mit Asbest ganz dicht zugestopft. Unter dem ganzen Röhrensystem befanden sich eine Reihe Brenner. Die ganze Vorrichtung wurde mit einer Eisenhülle gedeckt, welche mit Fenstern versehen war, um den Luftzug und die Regulirung der Brenner zu gestatten. Die Brenner konnten leicht so regulirt werden, dass die Temperatur 15—20 Minuten lang constant blieb oder höchstens um 5° schwankte. Man konnte sicher sein, dass in dieser Zeit die Kohle durchweg die Temperatur angenommen hatte, die das Thermometer zeigte.

Zur Widerstandsmessung bediente ich mich der Methode der Wheatstone'schen Brücke. Da die Verbindungsdrähte,

welche theilweise in dem Heizapparate waren, eine höhere Temperatur und infolge dessen grössere Widerstände bekamen, dieser Einfluss sich aber durch Rechnung schwer genau corrigiren liess, so hatte ich diese Verbindungsdrähte aus dicken Kupferstäben gemacht, deren Widerstände, an sich klein, auch durch Erwärmung keinen Einfluss auf das Resultat hervorbrachten. Diese dicken Kupferstäbe waren an die Kupferstäbe *b* (Fig. 1 *b*) mit Silber angelöthet.

§ 3. Beobachtungen und Resultate.

Im Folgenden werden die Resultate der Widerstandsmessungen an verschiedenen Kohlen (I—X) angegeben. Um diese Kohlen etwas bestimmter zu charakterisiren, habe ich ihr specifisches Gewicht, ihren Ausdehnungscoëfficienten und theilweise ihren Gehalt an Kohlenstoff bestimmt. — Die Messung der Ausdehnungscoëfficienten geschah mit einem von Edelmann[1]) construirten Apparate, bei welchem die Verlängerung des zu untersuchenden Stabes durch den Ausschlag eines mit Spiegel versehenen Winkelhebels gemessen wird. — Die angegebenen Zahlen für die Widerstände sind ausgedrückt in Siemenseinheiten, und jede ist das Mittel aus einer Reihe von Beobachtungen. Es ergab sich, dass die Widerstandszunahme nicht proportional der Temperaturabnahme ist; es wurde daher aus jeder Beobachtungsreihe eine quadratische Formel berechnet:

$$W_t = W_0 (1 + \alpha t + \beta t^2),$$

in welcher W_t den bei der Temperatur t beobachteten Widerstand der betreffenden Kohle, W_0 denselben bei 0° bedeutet, und α und β Constanten sind. — Es ergab sich, dass durch eine solche Formel die Beobachtungen hinreichend genau dargestellt werden konnten.

Aus jedem W_0 ist sodann mit Berücksichtigung der gemessenen linearen Dimensionen der Kohlenstücke für jedes derselben der specifische Widerstand berechnet, d. h. derjenige, welche ein Meter der Kohle von 1 qmm Querschnitt bei der Temperatur 0° in S.-E. haben würde.

1) Edelmann, Neuere Apparate für naturw. Schule. p. 124. 1879.

Kohle I.

Sibirischer Graphit aus dem Berliner mineralogischen Museum. Es wurden parallelepipedische Stücke aus einem grösseren Stücke mittelst einer Kreissäge geschnitten.

Specifisches Gewicht 1,8
Procentgehalt an Kohlenstoff . . . 98,0
Ausdehnungscoëfficient 0,000 003 8

Temperatur	26	194	251	302
W_t beobachtet	0,0785	0,0693	0,0665	0,0646

$$W_t = 0{,}0799\,(1 - 0{,}000\,739\,t + 0{,}000\,000\,273\,t^2).$$

Specifischer Widerstand = 12,20.

Kohle II.

Pariser Gasretortenkohle (Elementenkohle).

Specifisches Gewicht 1,80
Ausdehnungscoëfficient 0,000 001 5

Temperatur	17,5	100
W_t beobachtet	0,246	0,240

$$W_t = 0{,}247\,(1 - 0{,}00030\,t).$$ [1])

Specifischer Widerstand = 52,23.

Kohle III.

Künstliche Kohle, wie sie für electrisches Licht benutzt wird.

Temperatur	17,0	100
W_t beobachtet	0,360	0,348

$$W_t = 0{,}362\,(1 - 0{,}000\,405\,t).$$

Specifischer Widerstand = 48,44.

Kohle IV.

Eine zweite künstliche Kohle für electrisches Licht.

Specifisches Gewicht 2,37
Ausdehnungscoëfficient 0,000 001 5

Temperatur	26	165	213	335
W_t beobachtet	0,228	0,219	0,217	0,211

$$W_t = 0{,}230\,(1 - 0{,}000\,425\,t + 0{,}000\,000\,715\,t^2).$$

Specifischer Widerstand = 42,90.

1) Für diejenigen Kohlen, deren Widerstandsänderungen nur bis 100° untersucht sind, wurde die lineare Formel angewendet und nur α berechnet.

Kohle V.

Künstliche Kohle von Coaks für electrisches Licht, bezogen aus der Maschinenfabrik von Heilmann & Comp. in Mühlhausen.

Specifisches Gewicht 1,90
Procentgehalt an Kohlenstoff . . . 98,1
Ausdehnungscoëfficient 0,000 000 32

Temperatur	28	165	240	338
W_t beobachtet	0,139	0,135	0,134	0,132

$$W_t = 0{,}140\,(1 - 0{,}000\,156\,t + 0{,}000\,000\,052\,4\,t^2).$$

Specifischer Widerstand = 39,10.

Kohle VII.[1])

Bleistift von M. Faber.

Specifisches Gewicht 2,36
Procentgehalt an Kohlenstoff . . . 52,0
Ausdehnungscoëfficient 0,000 000 95

Temperatur	120	139	159	182	210	235	261	287
W_t beobachtet	10,50	10,38	10,25	10,14	10,01	9,891	9,770	9,649

$$W_t = 11{,}2\,(1 - 0{,}000\,588\,t + 0{,}000\,000\,434\,t^2).$$

Specifischer Widerstand = 952,0.

Kohle VIII.

Künstliche Kohle Nr. 57 bezogen von Kaiser & Schmidt in Berlin.

Specifisches Gewicht 1,63
Procentgehalt an Kohlenstoff . . . 98,0
Ausdehnungscoëfficient 0,000 002 05

Temperatur	14,3	100
W_t beobachtet	0,652	0,638

$$W_t = 0{,}654\,(1 - 0{,}000\,24\,t).$$

Specifischer Widerstand = 36,86.

Kohle IX.

Eine zweite künstliche Kohle von Kaiser & Schmidt in Berlin.

Temperatur	11,7	100
W_t beobachtet	1,224	1,186

$$W_t = 1{,}231\,(1 - 0{,}000\,37\,t).$$

Specifischer Widerstand = 41,17.

1) Kohle VI zeigte ein merkwürdiges Verhalten, welches wahrscheinlich auf Contactfehlern beruhte. Ich verzichte hier auf die Angabe dieser Messungen und verweise auf meine Dissertation. Strassburg 1881.

Kohle X.

Künstliche Kohle für electrisches Licht von Goudoin.

Specifisches Gewicht 1,55
Procentgehalt an Kohlenstoff . . . 97,6
Ausdehnungscoëfficient 0,000 003 0

Temperatur	31	169	229	322
W_t beobachtet	0,0836	0,0797	0,0784	0,0765

$$W_t = 0{,}0847\,(1 - 0{,}000\,415\,t + 0{,}000\,000\,129\,t^2).$$

Specifischer Widerstand = 55,15.

§ 4. Thermoelectrisches Verhalten verschiedener Kohle gegeneinander.

Während der in dem bisherigen Theil der Arbeit beschriebenen Untersuchungen des Widerstandes der Kohlen bemerkte ich, dass die Thermoströme zwischen den Kohlen und den Zuleitungsdrähten sowohl, als auch zwischen zwei verschiedenen Kohlen nicht unbedeutend sind. Da möglicherweise die thermoelectromotorische Kraft in Zusammenhang mit dem Leitungswiderstand oder vielleicht mit der Aenderung desselben steht, so untersuchte ich die Ströme zwischen dem oben genannten sibirischen Graphit (Kohle I) und den verschiedenen Kohlen, indem ich die Ströme mit einem Kupfer-Neusilberelement verglich, welches letztere seinerseits mit einem Daniell'schen Element verglichen wurde. Die Messungsmethode war die Poggendorff'sche.[1]) In den Stromkreis x des zu messenden Elementes schaltete ich Drahtrollen R von bekannten Widerständen mit Quecksilbercontact ein, während in dem Kreise n des Normalelementes ein Siemens'scher Rheostat Rh sich befand, von welchem ich nur Stöpsel benutzte, da der Schiebercontact für diesen Zweck wohl nicht sicher genug ist. Kleinere Widerstände als eine S.-E. konnten aus den Ablenkungen der Galvanometernadel interpolirt werden. Die Löthstellen der beiden Elemente wurden auf 100° und die Enden auf 0° gehalten. Steht das Galvanometer auf Null für die in die beiden Stromkreise eingeschalteten Widerstände:

1) Poggendorff, Pogg. Ann. **54.** p. 161. 1841.

$$R = r'_x,\quad r''_x,\quad r'''_x \ldots . r^p_x,\quad r^q_x \ldots .^{1})$$
$$Rh = r'_n,\quad r''_n,\quad r'''_n \ldots . r^p_n,\quad r^q_n \ldots .,$$

so ist: $E = \dfrac{r'_x - r''_x}{r'_n - r''_n} = \dfrac{r''_x - r'''_x}{r''_n - r'''_n} = \ldots \dfrac{r^p_x - r^q_x}{r^p_n - r^q_n} = \ldots,$

wenn E die thermoelectrische Kraft des Kohlenelementes, bezogen auf die des Normalelementes gleich 1, bedeutet. Die aus den Beobachtungen sich ergebenden Zahlen sind folgende:

Graphit gegen Kohle II.

Nr. der Beob.	I	II	III
r_x	0,506	1,000	1,506
r_n	65,4	131,0	199,0

Combination	$r^p_x - r^q_x$	$r^p_n - r^q_n$	E
I, II	0,496	65,6	0,00753
I, III	1,000	133,6	0,00748
II, III	0,506	68,0	0,00744

Mittel: Graphit — Kohle II = — 0,00748.

Graphit gegen Kohle IV.

Nr. der Beob.	I	II	III	IV	V
r_x	0,506	1,000	1,506	1,986	2,986
r_n	47,0	74,0	105,0	132,0	192,0

Combin.	$r^p_x - r^q_x$	$r^p_n - r^q_n$	E	Combin.	$r^p_x - r^q_x$	$r^p_n - r^q_n$	E
I, II	0,494	27,0	0,0183	II, IV	0,986	58,0	0,0170
I, III	1,000	58,0	0,0172	II, V	1,986	118,0	0,0168
I, IV	1,480	85,0	0,0173	III, IV	0,408	27,0	0,0178
I, V	2,480	145,0	0,0171	III, V	1,480	87,0	0,0170
II, III	0,506	31,0	0,0163	IV, V	1,000	60,0	0,0167

Mittel: Graphit — Kohle IV = — 0,0171.

Graphit gegen Kohle V.

Nr. der Beob.	I	II	III
r_x	0,506	1,000	1,986
r_n	35,0	61,0	113,0

Combination	$r^p_x - r^q_x$	$r^p_n - r^q_n$	E
I, II	0,494	26,0	0,0190
I, III	1,480	78,0	0,0190
II, III	0,986	52,0	0,0190

Mittel: Graphit — Kohle V = — 0,0190.

1) Die Indices x und n deuten die Stromkreise des Kohle-, resp. Normalelementes an.

Graphit gegen Kohle VII.

Nr. der Beob.	I	II	III	IV	V
r_x	1,000	2,986	3,962	10,08	45,6
r_n	22,0	27,0	30,0	49,5	157,0

Combin.	$r_x^p - r_n^p$	$r_n^p - r_n^q$	E	Combin.	$r_x^p - r_x^q$	$r_n^p - r_n^q$	E
I, II	1,986	5,0	0,397	II, IV	7,094	22,5	0,315
I, III	2,962	8,0	0,370	II, V	42,624	130,0	0,320
I, IV	9,080	27,5	0,330	III, IV	6,118	19,5	0,314
I, V	44,610	135,0	0,330	III, V	41,650	127,0	0,328
II, III	0,976	3,0	0,325	IV, V	35,530	107,0	0,332

Mittel: Graphit — Kohle VII = — 0,336.

Graphit gegen Kohle VIII.

Nr. der Beob.	I	II	III	IV	V
r_x	0,506	1,000	1,506	1,986	2,986
r_n	28,0	41,0	55,0	67,0	95,0

Combin.	$r_x^p - r_x^q$	$r_n^p - r_n^q$	E	Combin.	$r_x^p - r_x^q$	$r_n^p - r_n^q$	E
I, II	0,494	13,0	0,0380	II, IV	0,986	26,0	0,0379
I, III	1,000	27,0	0,0370	II, V	1,986	54,0	0,0368
I, IV	1,480	39,0	0,0380	III, IV	0,480	12,0	0,0400
I, V	2,480	67,0	0,0370	III, V	1,480	40,0	0,0370
II, III	0,506	14,0	0,0361	IV, V	1,000	28,0	0,0357

Mittel: Graphit — Kohle VIII = — 0,0374.

Graphit gegen Kohle X.

Nr. der Beob.	I	II	III	IV
r_x	1,000	1,506	1,986	2,986
r_n	20,0	29,9	39,0	59,0

Combin.	$r_x^p - r_x^q$	$r_n^p - r_n^q$	E	Combin.	$r_x^p - r_x^q$	$r_n^p - r_n^q$	E
I, II	0,506	9,9	0,0511	II, III	0,480	9,1	0,0527
I, III	0,986	19,0	0,0519	II, IV	1,480	29,1	0,0509
I, IV	1,986	39,0	0,0509	III, IV	1,000	20,0	0,0500

Mittel: Graphit — Kohle X = — 0,0513.

Graphit gegen Kohle VI.

Bei diesem Element war der Widerstand der Kohle allein schon so gross, dass bei ihrer electromotorischen Kraft der Ausschlag des Spiegels sehr klein wurde. Ich konnte nicht noch neue Widerstände einschalten, sondern musste

die electromotorische Kraft aus den Gesammtwiderständen in den beiden Stromkreisen x und n ($W_x = 2{,}057$, $W_n = 46{,}663$) berechnen. Es ergab sich dann:

Graphit — Kohle VI = — 0,0190.

Zur Vergleichung des Normalelementes mit einem Daniell bediente ich mich ebenfalls der Poggendorff'schen Methode. Die Anordnung war dieselbe wie oben, nur musste im Zweige des Daniell'schen Elementes ausser dem Siemens'schen Widerstandskasten noch ein grosser Widerstand eingeschaltet werden, damit die Beobachtung überhaupt möglich war. Diesen Widerstand brauchte ich natürlich nicht zu kennen. Als Flüssigkeiten für das Daniell'sche Element nahm ich concentrirte Kupfervitriollösung und verdünnte Schwefelsäure (1 Vol. H_2SO_4 und 8 Vol. H_2O). In der folgenden Angabe bedeutet r_d, dem r_x entsprechend, den Widerstand, der in den Stromkreis des Daniell'schen Elementes eingeschaltet wurde.

Kupfer-Neusilberelement.

Nr. der Beob.	I	II	III	IV
r_n	2,986	3,962	4,962	10,080
r_d	1129,0	1913,0	2723,0	6870,0

Combin.	$r_n^p - r_n^q$	$r_d^p - r_d^q$	E_n	Combin.	$r_n^p - r_n^q$	$r_d^p - r_d^q$	E_n
I, II	0,976	784,0	0,001245	II, III	1,000	810,0	0,001235
I, III	1,976	1594,0	0,001240	II, IV	6,118	4957,0	0,001234
I, IV	7,094	5741,0	0,001236	III, IV	5,118	4147,0	0,001234

Mittel: Kupfer-Neusilberelement = + 0,00124 D.

Becquerel [1]) fand für das Kupfer-Neusilberelement den Werth $E = 0{,}00126$ D., ein Werth, der mit der obigen Zahl genügend übereinstimmt. Setzt man 1 Daniell gleich 10 000 000, so kommt als Resultat meiner Messung Folgendes:

Electromotorische Kraft E der Thermoströme zwischen Kohlen und Graphit (Kohle I) ausgedrückt in Zehnmillionteln eines Daniells.

Nr. der Kohle	I	II	IV	V	VI	VII	VIII	X
E	±0	+92,6	+213	+235	+546	+4230	+464	+635

1) Becquerel, Ann. de chim. et de phys. (4) 7. p. 415. 1864.

Die einzelnen Beobachtungen der Thermoströme der Kohlen stimmen nicht so gut überein, wie die bei der Vergleichung des Normalelementes mit dem des Daniells. Es kann dies in der Ungenauigkeit der Interpolation liegen, möglicherweise aber auch darin, dass ein Kohlenelement nicht so constant ist wie ein Metallelement.

§ 5. Zusammenstellung der Resultate.

Zur besseren Uebersicht stelle ich hier die Resultate zusammen, indem ich die Kohle nach der Grösse des specifischen Widerstandes ordne.

Nr. der Kohle	Specif. Widerstand bezogen auf 0° C.	Temperaturcoëfficient α	Temperaturcoëfficient β	Specif. Gewicht	Procentgehalt an Kohlenstoff	Thermoelectromotor. Kraft gegen Graphit für Daniell = 10^7	Ausdehnungscoëfficient mal 10^7
VII	952,0	−0,000 588	+0,000 000 434	2,36	52,0	+4230	9,5
X	55,15	−0,000 415	+0,000 000 129	1,55	97,6	+ 635	30
II	52,23	−0,000 300	—	1,80	—	+ 92,6	15
III	48,44	−0,000 405	—	—	—	—	—
IV	42,90	−0,000 425	+0,000 000 915	2,37	—	+ 213	15
IX	41,17	−0,000 370	—	—	—	—	—
V	39,10	−0,000 156	+0,000 000 524	1,90	98,1	+ 235	3,2
VIII	36,86	−0,000 240	—	1,63	98,0	+ 464	20,5
I	12,20	−0,000 739	+0,000 000 273	1,80	98,0	± 0	38

Die in der Tabelle angegebenen physikalischen Eigenschaften lassen keine regelmässigen Beziehungen zum Widerstand oder zu dessen Aenderung erkennen. Es lässt sich ja auch von vornherein vermuthen, dass die Grösse der Widerstände oder deren Aenderungen nicht in einer einfachen Beziehung zu den anderen physikalischen Eigenschaften stehen, sondern, dass sie eine sehr complicirte Function dieser Eigenschaften sind, weshalb Schrader[1]) auch keine Beziehung zwischen den Widerständen und den specifischen Gewichten fand. Unter den verschiedenen Kohlen ist der Graphit am charakteristischsten; er hat den kleinsten galvanischen Widerstand, die grösste Aenderung des Widerstandes mit der Temperatur, und er ist electronegativ

1) Schrader, Gött. Nachr. p. 325. 1875.

gegen alle anderen Kohlen, er scheint ausserdem der beste Wärmeleiter zu sein, was ich aber leider nicht quantitativ untersuchen konnte. Der Graphit zeichnet sich aber auffallenderweise nicht durch den Procentgehalt an Kohlenstoff und durch das specifische Gewicht aus.

Was die Hauptfrage, die Aenderung des Widerstandes mit der Temperatur, anbetrifft, so ist festgestellt, dass der Widerstand bei höherer Temperatur abnimmt, und zwar bei allen untersuchten Sorten von Kohlen.

Endlich ist noch zu erwähnen, dass Holzkohlen und Steinkohlen, welche ich untersuchte, mit dem von mir benutzten Galvanometer keine Leitung erkennen liessen.

Phys. Inst. der Univ. Strassburg. März 1881.

VIII. *Bemerkungen zu der Abhandlung von Hrn. Warburg: „Ueber einige Wirkungen der magnetischen Coërcitivkraft; von Carl Fromme.*

(Aus den Gött. Nachr. vom Februar 1881 mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

Die von Hrn. Warburg mitgetheilten Untersuchungen [1]) stehen zu den Arbeiten, welche ich vor einigen Jahren [2]) unter dem Titel „Magnetische Experimentaluntersuchungen“ veröffentlicht habe, in so naher Beziehung, dass ich mir wohl erlauben darf, einige Bemerkungen an dieselben zu knüpfen.

Die von mir mitgetheilten Versuche [3]) bestanden darin, dass ich einen Stahlstab, dessen permanenter Magnetismus nahe seinen Maximalwerth besass, sodass er durch die angewandten Kräfte nicht mehr gesteigert wurde, der magnetisirenden Kraft P eines Stromes von zwei Bunsen unterwarf, dessen Intensität infolge der gewählten, sehr verdünnten Salpetersäure stark abnahm.

1) Warburg, Wied. Ann. **13.** p. 141—164. 1881.
2) Fromme, Wied. Ann. **4.** p. 76—107. 1878. **5.** p. 345—388. 1878.
3) Fromme, Wied. Ann. **4.** p. 102—105. 1878.

Der inducirte Magnetismus nahm dann ebenfalls ab, aber in bei weitem geringeren Verhältniss als die Kraft. Denn wenn man, nachdem die Kraft constant (p) geworden war, den Stab aus der Spirale entfernte, also die auf ihn wirkende Kraft von p auf Null reducirte, und ihn unmittelbar darauf wieder in die Spirale brachte, so war das nun von p inducirte, d. h. das ganze Moment weniger dem permanenten bedeutend (bis zu 27 Proc.) kleiner als vorher.

Dies ist aber der Versuch von Hrn. Warburg[1]), mit dem Unterschiede nur, dass derselbe genauere Messungen der Kräfte und der Momente vornahm und nicht nur bei einer Kraft p, sondern bei mehreren beobachtete.

Mir kam es bei diesen Versuchen hauptsächlich darauf an, festzustellen, ob, wie ich vermuthete, eine Erschütterung des einer continuirlich abnehmenden Kraft unterworfenen Stabes unter Umständen eine Abnahme des Momentes veranlassen könnte.

In der That gelang dies auch, sobald nur der Anfangswerth P hinlänglich grösser war, als diejenige Kraft p, bei welcher die Erschütterung geschah. War die Differenz $P-p$ kleiner, so konnte sich der Stab gegen Erschütterungen unempfindlich verhalten; erschütterte man endlich, als nach dem Eintritt des constanten Werthes der Stab aus der Spirale entfernt und wieder eingeschoben war, so beobachtete man eine Zunahme des Momentes. Aber es erreichte dadurch bei weitem nicht den Werth, auf welchen es vorher durch die Erschütterungen gesunken war — bei einer Beobachtung war das Verhältniss 213:153 —, und ganz entsprechend wurde auch bei Warburg's Beobachtungen[2]) die Differenz der Momente in der ab- und aufsteigenden Reihe der Kräfte infolge von Erschütterungen zwar kleiner, aber nicht gleich Null gefunden.

Ich habe früher die Ansicht ausgesprochen, dass die bei Erschütterung während einer continuirlich abnehmenden Kraft eintretende Abnahme des Momentes und die bei con-

1) Warburg, l. c. p. 142.
2) l. c. p. 150.

stanter Kraft erfolgende Zunahme sich gegenseitig ergänzen, indem beide Erscheinungen auf eine Art von Reibungswiderstand hindeuten, welcher der Drehung der Molecularmagnete entgegenwirkt.

Auch Hr. Warburg weist auf die Analogie der von ihm untersuchten Erscheinung mit der bei der Bewegung fester Körper auftretenden Reibung hin.[1])

Käme aber allein eine Art Reibung der Molecularmagnete in Betracht, so sollte man erwarten, dass die Momente in der ab- und aufsteigenden Reihe der Kräfte bei hinzutretender Erschütterung gleich würden, was weder nach Hrn. Warburg's noch nach meinen Versuchen der Fall ist.

Ich glaube deshalb, dass man besser thun wird, von einer Analogie mit der Reibung fester Körper ganz abzusehen, und will im Folgenden zeigen, dass die von Hrn. Warburg beobachtete Erscheinung vielmehr unter den Begriff der magnetischen Nachwirkung fällt, welche ich[2]) eingehender untersucht habe.

Wir setzen voraus, ein Stab besitze ein so grosses permanentes Moment, dass eine Reihe von Kräften nicht im Stande ist, dasselbe zu vergrössern. Unterwerfen wir den Stab einer dieser Kräfte — sie sei p —, so lässt sich durch wiederholtes Einschieben und Ausziehen des Stabes aus der Spirale, d. h. durch häufigen Wechsel zwischen den Grenzen 0 und p erreichen, dass das von p inducirte Moment einen constanten Werth annimmt, sich bei weiterer Wiederholung der Impulse nicht mehr ändert.

Lassen wir dann vorübergehend eine grössere Kraft P wirken und stellen, nachdem wir zuvor P auf Null reducirt haben, p wieder her, so zeigt sich jetzt das Moment vergrössert.

Die Zunahme des Moments, welche als Nachwirkung der grösseren Kraft bezeichnet wurde, liess sich nur dadurch wieder beseitigen, dass man die Kraft p mehrmals wirken liess: Je öfter man zwischen p und 0 wechselte, desto kleiner

1) l. c. p. 163.
2) Fromme, Wied. Ann. 4. p. 88—92. 1878.

wurde das Moment, bis es schliesslich wieder den früheren Werth erreichte.

Die Zunahme des von p inducirten Momentes wuchs mit P. Blieb P constant und wurde p variirt, so nahm mit von P an abnehmendem p die Nachwirkung von Null bis zu einem Maximum zu und convergirte mit weiter abnehmendem p mit diesem gegen Null. Sie folgte aber nicht dem einfachen Gesetze:

$$N = \text{Const. } p\,(P - p),$$

sondern einem viel complicirteren, etwa:

$$N = \text{Const. } p^a (P - p)^b,$$

wo a und b positive echte Brüche.

Diese Nachwirkungserscheinungen mussten sich natürlich auch bei der vorhin beschriebenen Wirkung einer inconstanten, continuirlich abnehmenden Kraft zeigen, und ich habe damals auch darauf hingewiesen[1]), dass wenn nach dem Eintritt eines constanten Werthes p diese Kraft mit einer Reihe von Impulsen wirkte, nicht sofort beim ersten ein constantes Moment eintrat. Doch blieb die bei folgenden Impulsen noch eintretende Abnahme des Momentes klein im Vergleich zu der nach der ersten Entfernung des Stabes aus der Spirale beobachteten.

Beispielsweise wurde ein Stab einer Kraft $P = 467$ ausgesetzt, welche continuirlich bis $p = 369$ abnahm. Das inducirte Moment war dann $TM_0 = 418$. Darauf wurde, während die Spirale ein constanter Strom von der magnetisirenden Kraft $p = 369$ durchfloss, der Stab aus der Spirale entfernt und wieder eingeschoben. Er gab nun $TM_1 = 307$. Reducirte man nochmals die Kraft auf Null und steigerte sie wieder auf p, so war $TM_2 = 300$, und so fiel bei weiteren Impulsen TM bis zu einem (hier nicht beobachteten) kleinsten Werthe TM_n, der von der Grösse von P ganz unabhängig war.

Während ich nun früher die Differenz $TM_1 - TM_n$ als Nachwirkung der Kraft P bezeichnete, scheint es mir rich-

1) l. c. p. 104.

tiger, mit TM_0 zu beginnen und unter der durch P erzeugten Nachwirkung den Unterschied $TM_0 - TM_n$ zu verstehen.

Die Berechtigung hierzu liegt auf der Hand; man vergleiche aber auch die von Hrn. Warburg mit y bezeichneten Differenzen der magnetischen Momente, welche der obigen Differenz $TM_0 - TM_1$ entsprechen, mit meinen Nachwirkungszahlen N.[1])

Zum Beispiel:

Warburg[2])

$y = TM_0 - TM_1$	0	39	43	27	0
bei p	0	20	41	60	89 (P)

Fromme[3])

$N = TM_1 - TM_n$	0	4,3	15,3	10,5	5,2	0
bei p	0	31	72	129	214	357 (P)

Man sieht sofort, dass die y und N denselben Verlauf haben: sie sind beide der Null gleich für $p = 0$ und $p = P$ und besitzen bei einer zwischen 0 und P liegenden Kraft ein Maximum, sie lassen sich beide nicht durch eine Gleichung von der Form $N = \text{Const. } p(P - p)$ darstellen.

Hiernach dürfte es mehr als wahrscheinlich sein, dass die von Hrn. Warburg gemessenen Unterschiede der magnetischen Momente zu der Erscheinung der magnetischen Nachwirkung gehören, d. h. einen Theil derselben, aber den weitaus grössten bilden. Die magnetische Nachwirkung ist aber eine Erscheinung, welche sich aus den hypothetischen Vorstellungen, die in die Lehre vom Magnetismus bis jetzt Eingang gefunden haben, schwerlich erklären lässt; es entspricht ihr auch keine analoge Erscheinung auf einem anderen Gebiete der Physik; es wäre denn die nach Hrn. Streintz bei den Torsionsschwingungen von Metalldrähten eintretende „Accommodation", deren Bestehen indess durch die Beobachtungen von Hrn. P. M. Schmidt einigermassen in Frage gestellt ist.

1) l. c. p. 89.
2) l. c. p. 152 (unter IIb).
3) l. c. p. 89.

Es soll nun untersucht werden, ob die Differenz der magnetischen Momente und folglich die Arbeit, welche dem Stabe bei Durchlaufung eines Cyclus $P..p..0..p..P$ zugeführt wird, von der Geschwindigkeit, mit welcher die Kraft geändert wird, abhängt.

Hr. Warburg[1]) hält es für wahrscheinlich, dass eine solche Abhängigkeit nicht besteht, wenigstens nicht bei dünnen Drähten.

Ich will im Folgenden auf Grund der Versuche, welche ich in der 3. Abhandlung[2]) mitgetheilt habe, diese Frage zu beantworten suchen.

Nachdem von v. Waltenhofen vor längeren Jahren schon beobachtet war, dass es bei plötzlicher Unterbrechung des magnetisirenden Stromes möglich ist, einem Eisenstab ein permanentes Moment zu ertheilen, dessen Vorzeichen dem des temporären Moments entgegengesetzt ist, hatte G. Wiedemann in seinem „Galvanismus“ darauf aufmerksam gemacht, dass diese anomale Magnetisirung vielleicht nicht in der Natur des Magnetismus, sondern in den Strömen begründet sei, welche beim Oeffnen des magnetisirenden Stromes in der Masse des Eisens inducirt werden.

Ich habe den Versuch v. Waltenhofen's wieder aufgenommen in der Meinung, dass, wenn auch die Vermuthung Wiedemann's sich als richtig ergeben und dem Versuche sein theoretisches Interesse nehmen sollte, er doch für die Praxis magnetischer Untersuchungen von fundamentaler Bedeutung bleibt.

Die Untersuchung wurde in der Weise geführt, dass man den magnetisirenden Strom entweder schloss, bevor der Eisen- oder Stahlkörper (langsam und ohne Erschütterung) in die Spirale eingeschoben wurde, und ihn öffnete, nachdem der Körper ebenso aus der Spirale entfernt war, oder dass man ihn schloss und öffnete, während sich der Körper in der Spirale befand. Die bei beiden Verfahren resultirenden magnetischen Momente wurden miteinander verglichen.

1) l. c. p. 156.

2) Fromme, Wied. Ann. 5. p. 345—388. 1878.

Ich führe nur folgende Ergebnisse der Untersuchung an:

1. Das ganze von einer Kraft erregte Moment, also das temporäre plus dem permanenten Moment, ist bei Befolgung des zweiten Verfahrens grösser, das permanente Moment kleiner, als bei Magnetisirung nach dem ersten Verfahren.

2. Die Unterschiede sind desto geringer, je härter der Körper ist, und je gestrecktere Form er besitzt, derart, dass der Unterschied der ganzen Momente, welcher immer viel kleiner ist als der der permanenten, sowohl bei Stahlstäben und -drähten, als auch bei sehr dünnen Eisendrähten nahezu der Null gleich wird.

3. Der Unterschied der permanenten Momente wächst bei compacten Stäben stetig mit der magnetisirenden Kraft, bei dünnen Drahtbündeln dagegen zeigt er Maxima und Minima.

4. Wenn der zu magnetisirende Körper mit einem geschlossenen leitenden Rohr umgeben ist, sodass sich im Augenblick der Stromschliessung und -öffnung Inductionsströme in demselben bilden können, so werden die obigen Unterschiede bedeutend kleiner, namentlich der der permanenten Momente, welcher bei Stahlstäben und Eisen- oder Stahldrahtbündeln und nicht zu grosser magnetisirender Kraft sogar ein dem oben angegebenen entgegengesetztes Vorzeichen erhält.

5. Reducirt man bei dem zweiten Verfahren die Kraft derart auf Null, dass man sie zunächst auf einen sehr kleinen Werth bringt — etwa durch Einschaltung einer Parallelleitung von sehr kleinem Widerstande zur Magnetisirungsspirale — und dann erst den Strom unterbricht, so findet man bei Eisenstäben den Unterschied der permanenten Momente kleiner, bei Stahlstäben und Eisendrahtbündeln aber nahezu gleich Null und mit einem dem in 1. angegebenen entgegengesetzten Vorzeichen.

Auf Grund dieser Resultate glaubte ich schliessen zu müssen, dass den Unterschieden, welche die magnetischen Momente bei den genannten beiden Magnetisirungsverfahren aufweisen, eine Ursache zu Grunde liegt, welche aus dem Wesen des Magnetismus selbst abgeleitet werden muss.

Dass die Erscheinung sich nicht auf Inductionsströme zurückführen lässt, beweist am besten ihr Auftreten auch bei Bündeln dünnsten Pariser Blumendrahts, es ist aber auch daraus schon ersichtlich, dass sie viel weniger ausgeprägt ist und sogar verschwinden kann, wenn man absichtlich das Auftreten von Inductionsströmen befördert durch Umgebung des Stabes mit einem geschlossenen Metallrohr oder durch Reduction der magnetisirenden Kraft bei geschlossen bleibender Leitung.

Ich habe deshalb versucht, meine Resultate mit Hülfe der Vorstellungen zu erklären, welche wir uns nach der Hypothese drehbarer Molecularmagnete von dem Vorgang der Magnetisirung bilden, und ich denke, dass dieser Versuch die Möglichkeit einer solchen Erklärung für die Mehrzahl der von mir beobachteten Thatsachen gezeigt hat.

In der jüngsten Zeit ist nun der Waltenhofen'sche Versuch von Hrn. Righi[1]) als neu publicirt worden. Er hält die anomale Magnetisirung für eine in theoretischer Beziehung wichtige Erscheinung, wohingegen die Hrn. Bartoli und Alessandri[2]) die Meinung geltend gemacht haben, dass der Erscheinung jede Bedeutung fehle, da sie bei ihren Versuchen sofort nur normalen Magnetismus gefunden hätten, sobald sie den starken Oeffnungsfunken am Quecksilber vermieden. Dies geschah, indem sie den Strom durch Entfernung zweier Zinkelectroden in Zinksulfatlösung oder durch Abwickelung eines Wheatstone'schen Rheostaten sehr stark schwächten, bevor sie ihn an Quecksilber unterbrachen.

Dieses Resultat ist nicht neu, denn dieselbe langsame Reduction der magnetisirenden Kraft erreicht man mit Hülfe des von mir vorhin als erstes bezeichneten Magnetisirungsverfahrens, das stets normale Momente lieferte.

Wenn ferner die Herren Bartoli und Alessandri den permanenten Magnetismus bei kleinen Kräften anomal, bei grösseren aber normal fanden, so entspricht das meinem Resultat[3]), dass der Unterschied der permanenten Momente

1) Righi, Compt. rend. **90.** p. 688. 1880.
2) Bartoli u. Alessandri, Il nuovo Cim. (3) **8.** p. 16—19. 1880.
3) l. c. p. 360 a. E. p. 361 a. A.

bei den beiden Magnetisirungsverfahren, in Theilen des nach dem ersten gefundenen ausgedrückt, mit wachsender Kraft bis zu einem Maximum zunimmt, von welchem er bei Stäben wieder herabsinkt.

Die Verf. geben aber zu, dass eine vollständige Untersuchung der Erscheinung schon deshalb nützlich sei, weil sie Aehnlichkeit mit den bei der Entladung einer Leydener Batterie beobachteten Magnetisirungsvorgängen zeige.

Diese Analogie habe ich aber[1]) schon ausführlich begründet.

Hr. Righi[2]) hat in einer Erwiderung auf die Bemerkungen der Herren Bartoli und Alessandri weitere in dieser Richtung von ihm gemachte Versuche in Aussicht gestellt, von denen ich noch keine Kenntniss habe nehmen können.[3])

In einem kurzen Referat[4]) über die Versuche von Bartoli und Alessandri bemerkt Hr. G. Wiedemann, dass dieselben mit seiner Erklärung der Erscheinung durch Inductionsströme stimmen.

Dass und warum ich dieser Erklärung keine Berechtigung mehr zugestehen kann, habe ich oben schon gesagt. Ich glaube vielmehr: die beschriebenen Erscheinungen liefern uns den Beweis, dass die Grösse des temporären und des permanenten Moments von der Geschwindigkeit, mit welcher

---

1) l. c. p. 381—382.

2) Righi, Il nuovo Cim. (3) 8. p. 102—103. 1880.

3) Während der Correctur lese ich in den Beibl. 5. p. 62—65. 1881 eine Zusammenstellung aller von Hrn. Righi erhaltenen Gesetze. Dieselben sind zum Theil in meiner oben citirten Abhandlung schon enthalten. Mit Bündeln von sehr dünnen Eisendrähten hat Hr. Righi, wie es scheint, nicht experimentirt.

Gegenüber den Bemerkungen des Hrn. Ref. halte ich meine Ansicht aufrecht, dass ich durch meine Versuche mit Eisendrahtbündeln, welche ebenfalls den Unterschied der permanenten Momente in der regelmässigsten Weise zeigten, schon nachgewiesen zu haben glaube, dass Inductionsströme keinesfalls zur Erklärung ausreichen können.

Uebrigens bin ich augenblicklich mit weiteren Versuchen über diesen Gegenstand beschäftigt.

4) Beibl. 4. p. 738. 1880.

Digitized by Google

man die magnetisirende Kraft bis zu dem gewünschten Werthe ansteigen oder fallen lässt, abhängt, und dass man die Erklärung direct in unseren theoretischen Vorstellungen vom Magnetismus suchen muss.

Nachdem somit bewiesen ist, dass die Geschwindigkeit, mit welcher die magnetisirende Kraft von einem Werthe zu einem anderen übergeht, auf die Grösse des inducirten Moments einen Einfluss ausübt, bleibt die Frage zu erörtern, ob unter den Versuchsbedingungen, unter welchen Hr. Warburg arbeitete, dieser Einfluss überhaupt von merkbarer Grösse war?

Die continuirliche Variation der magnetisirenden Kraft wurde mit Hülfe eines dem Du Bois'schen ähnlichen Rheostaten ausgeführt, nur der Uebergang von dem kleinsten Werthe der Kraft, bei welchem das inducirte Moment beobachtet wurde, bis zur Null und umgekehrt geschah durch Ausziehen, resp. Eintauchen des Leitungsdrahts in Quecksilber. Es konnte von einer continuirlichen Ab- und Zunahme bei kleinen Kräften deshalb abgesehen werden, weil sich herausstellte, dass das obige Verfahren die gleichen Resultate lieferte — was man nach den Ergebnissen meiner Versuche ohne weiteres nicht erwarten sollte.

Drei Ursachen können eine Differenz der Resultate verdeckt haben:

1) Eine sehr gestreckte Form des Stabes.

2) Eine stahlartige Beschaffenheit desselben.

3) Die Wickelung der Spirale auf ein geschlossenes Metallrohr.

Die erste Ursache sowohl als die zweite sind jede für sich schon genügend, den Unterschied zwischen den inducirten (verschwindenden) Momenten fast vollständig aufzuheben, während eine jede der drei Ursachen den Unterschied der permanenten Momente vermindert, und falls zwei von ihnen zusammenwirken, auf ein Minimum reducirt.

Die erste Bedingung war in der That bei den Versuchen meist erfüllt, und auf das Stattfinden der zweiten schliesse ich aus der zuweilen bedeutenden Grösse der per-

manenten Momente. Ueber die Wickelung der Spirale liegt keine Angabe vor.

Es genügt aber auch eine sehr gestreckte Form der Eisenkörper zur Führung des Nachweises, dass die Differenzen der inducirten Momente in der ab- und aufsteigenden Reihe der Kräfte von der Geschwindigkeit, mit welcher die Kraft geändert wurde, nicht merkbar beeinflusst worden sind. Denn es sind die Momente in der aufsteigenden Reihe nach Satz 2) p. 324) und die in der absteigenden nach Satz 5) von der Geschwindigkeit fast vollkommen unabhängig.

In beiden Fällen ist dies eine Wirkung des Extrastromes, wie ich a. a. O. gezeigt habe.

Dagegen muss die Geschwindigkeit, mit welcher die Kraft geändert wird, in folgendem Sinne ihren Einfluss geltend machen, sobald man Eisenstäbe wenig gestreckter Form dem Processe unterwirft: Je grösser man die Geschwindigkeit wählt, desto tiefer wird der Anfangspunkt, und desto höher der Endpunkt der Curve (Taf. I Fig. 5) rücken. Die Curve erhält eine grössere Ausdehnung in der Länge, zugleich aber gehen ihre beiden Aeste näher zusammen.

In welcher Weise sich hierdurch der Flächeninhalt der Curve, also die Arbeit, ändert, lässt sich ohne weiteres nicht entscheiden.

Giessen, im Januar 1881.

IX. *Die Intensität der horizontalen erdmagnetischen Kraft für Göttingen i. J. 1880, nebst der Säcularvariation derselben; von Karl Schering.*

(Auszug aus den Göttinger Nachrichten vom 2. März 1881, p. 133—176.)

In dem Gauss'schen eisenfreien magnetischen Observatorium bei der hiesigen Sternwarte ist im Jahre 1880 eine Anzahl Bestimmungen der horizontalen Intensität T ausgeführt. Während einer jeden solchen Bestimmung wurden die magnetischen Variationsinstrumente abgelesen und ferner

der erhaltene Werth von den täglichen Variationen befreit. Das Mittel aus den im April, August, October, November angestellten Beobachtungen hat das definitive Resultat ergeben:

Göttingen
Nördl. Breite: 51° 31,8′
Oestl. Länge v. Greenwich: 9° 56,6′ Zeit: 1880,64; $T = 1{,}86357 \frac{(mg)^{\frac{1}{2}}}{(mm)^{\frac{1}{2}}.Sec.}$

(Bei dem in den Göttinger Nachrichten angegebenen Mittelwerthe: Zeit: 1880,56, $T = 1{,}86332$, war der in der folgenden Tabelle unter Nr. 8 stehende Werth noch nicht berücksichtigt).

Die einzelnen Beobachtungen ergaben folgende mit (T) bezeichnete Werthe, nach ausgeführter Reduction auf die Normalmaasse und auf das Mittel mehrtägiger Ablesungen um 1^h, 9^h, 20^h am Bifilar, ferner nach Berücksichtigung der Inductionswirkung des Erdmagnetismus auf den Hauptmagnet:

Nr.		Zeit der Beob.	(T)	Reducirt auf Mittel aus Ablesungen am Bifilar vom
1	1880 April 9	21^h	1,86320	April 10—18
2	Aug. 10	10	1,86321	
3	Aug. 11	10	1,86924*	Aug. 10—14
4	Aug. 12	10	1,87208*	
5	Octob. 20	9	1,86363	
6	Octob. 21	10	1,86322	Octob. 20—24
7	Octob. 22	9	1,86347	
8	Novb. 17	9	1,86445	Novb. 17—18

Die Werthe unter Nr. 3 und Nr. 4 sind bei der Berechnung des oben angegebenen Mittelwerthes ausgeschlossen, weil während dieser Beobachtungen sehr starke Variationen stattfanden: Am Abend des 11. Aug. in der Zeit von 8^h 30 bis 11^h betrug die Differenz zwischen dem kleinsten und grössten Werthe:

der Horizontalintensität: $0{,}0040 \cdot T$
der Declination: . . . 24,2′

am Abend des 12. Aug. in der Zeit von 8^h 30 bis 11^h 30:

$0{,}0070 \cdot T$ und 49,4′.

Diese aussergewöhnlich grossen Variationen erregen um so mehr Interesse, als an denselben Tagen in vielen Telegraphenleitungen in ganz Europa und an der Ostküste von Afrika und Asien Störungen bemerkt und ausserdem in den nördlichen Ländern Nordlichterscheinungen beobachtet sind.[1])

Die Beobachtungen, aus denen die Werthe (T) berechnet sind, wurden sämmtlich so angestellt, dass es möglich war, den mittleren Fehler einer jeden beobachteten Grösse zu ermitteln. Bezeichnet:

K das Trägheitsmoment des Hauptmagnets (Gewicht 2100 g, Länge 477 mm);

t die Schwingungsdauer des Hauptmagnets (ungefähr 20,88 Sec.);

R den Abstand der Mitte der Ablenkungsnadel (Gewicht 172 g, Länge 232 mm) von der Mitte des Hauptmagnets ($R_1 = 1500$ mm, $R_2 = 2000$ mm);

φ den Winkel, um welchen die Ablenkungsnadel durch den transversal von Ost nach West gelegten Hauptmagnet abgelenkt wurde (ungefähr $\varphi_1 = 4^0\ 44'$, $\varphi_2 = 2^0$, beobachtet mit Fernrohr und Scala);

$\mu(g)$ den mittleren Fehler einer Grösse g, so ergab sich:

$$\frac{\mu(K)}{K} = 0{,}00036$$

$$\frac{\mu(t)}{t} = 0{,}00014 \qquad \mu(t) = 0{,}003 \text{ Sec.}$$

$$\frac{\mu(R)}{R} = 0{,}00006 \qquad \mu(R) = 0{,}10 \text{ mm}$$

$$\frac{\mu(\varphi)}{\varphi} = 0{,}00048 \qquad \mu(\varphi) \begin{cases} = 0{,}12 \text{ in Scalth.} \\ = 2{,}9'' \end{cases}$$

Hieraus berechnet man nach der Methode der kleinsten Quadrate, wie in den Gött. Nachr. weiter entwickelt ist:

$$\frac{\mu(T)}{T} = 0{,}00057 \qquad \mu(T) = 0{,}00104,$$

und zwar wird der Beitrag zu $\mu(T)$, der von den Fehlern in R und K herrührt und also als constanter Fehler zu bezeichnen ist, gleich: 0,00043. Aus den bei jeder Beobachtung ermittelten Grössen φ und t allein ergibt sich für T

1) S. Ludewig: Electrotechn. Zeitschr. 1881, H. I, p. 10, H. II: Karte). H. Wild: Bull. de l'Acad. Imp. des Sc. de St. Pétersbourg. **11.** p. 415. 1881.

der mittlere Fehler zu 0,00092, der sich wieder aus den von $\mu(\varphi)$ herrührenden Betrage: 0,00088 und dem aus $\mu(t)$ folgenden 0,00027 zusammensetzt.

Man erkennt hieraus, dass die Fehler bei den Ablenkungsbeobachtungen (φ) einen drei- bis viermal grösseren Beitrag ergeben als diejenigen der Schwingungsdauer t. Aus dem Grunde wurde auch bei einer Beobachtungsreihe nicht die Bestimmung der letzteren Grösse, sondern die Ablenkungen wiederholt. Aus den Resultaten von Oct. 20, 21, 22 würde sich eine mittlere Abweichung von nur 0,00021 ergeben an Stelle des theoretisch berechneten Werthes 0,00092, man wird daher eine solche Uebereinstimmung nicht immer erwarten können.

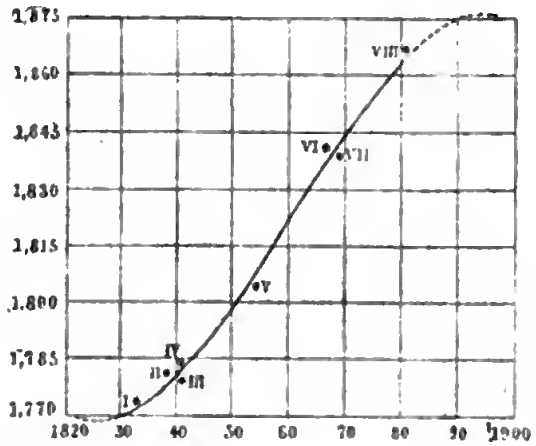
Ferner ist der Einfluss von constanten Instrumentalfehlern auf das Resultat und der Localeinfluss einer in der Nähe des Observatoriums liegenden eisernen Gasrohrleitung, vollständig auf Beobachtungen gestützt, berechnet. Für die deshalb anzubringenden Correctionen ergeben sich aber nur verschwindend kleine Werthe.

Schliesslich ist mit Benutzung früherer Beobachtungen die Horizontalintensität T als Function der Zeit τ durch folgende Formel dargestellt:

$$T = T_0 + a \sin \frac{2\pi(\tau - b)}{\mathfrak{T}},$$

worin die Constanten T_0, a, b, $\mathfrak{T}$ die Werthe haben:

$T_0 = 1{,}82200$
$a = 0{,}05486$
$b = 1860{,}63$
$\mathfrak{T} = 148{,}50$ Jahre.



τ ist in der Jahreszahl ausgedrückt einzusetzen. Die durch den obigen Ausdruck dargestellte Curve ist auf der beigefügten Figur construirt; die beobachteten Werthe sind durch ein * bezeichnet. (τ horizontal, T vertical). Der Vergleich zwischen Beobachtung und Rechnung ergibt:

	t	Beobachter	T beob.	T ber. — T beob.
I	1834,54	Gauss	1,77347	— 0,00046
II	1839,69	Goldschmidt	1,78067	— 0,00116
III	1840,69	Goldschmidt	1,78040	+ 0,00061
IV	1841,58	Goldschmidt	1,78344	— 0,00102
V	1853,57	W. Weber	1,80145	+ 0,00440
VI	1867,52	F. Kohlrausch	1,84121	— 0,00344
VII	1869,63	F. Kohlrausch	1,83990	+ 0,00249
VIII	1880,64	K. Schering	1,86357	— 0,00054

(Die Quellenangaben für die früheren Beobachtungen und den Werth einer an Nr. I bis Nr. IV noch angebrachten Correction findet man in den Gött. Nachr. 1881, p. 165).

Wenn der Werth von T auch jenseits des Zeitraumes, innerhalb dessen die Beobachtungen liegen, durch die obige Formel gegeben wird, so hat die Intensität i. J. 1823,5 den kleinsten Werth 1,767 gehabt und wird 1897,8 ihr Maximum 1,877 erreichen.

Mit einer Bestimmung der jetzigen Werthe der Inclination und Declination für Göttingen bin ich augenblicklich beschäftigt.

Göttingen, 14. März 1881.

X. *Ueber ein neues Volumenometer; von A. Paalzow.*

Um das specifische Gewicht von Körpern zu bestimmen, die nicht im Wasser gewogen werden können, ist das Volumenometer für Mineralogen, Chemiker und Physiker ein unentbehrliches Instrument, die bisher construirten sind wenig bequem, deshalb wurde das von Hrn. Rüdorff in diesen Annalen[1]) beschriebene Volumenometer mit Freuden begrüsst und in viele Laboratorien eingeführt.

Dem Princip aller Volumenometer gemäss, wonach

1) Rüdorff, Wied. Ann. 6. p. 288. 1879.

man ein zu messendes Luftvolumen (v_0) um ein bekanntes Volumen (a) ausdehnt oder zusammendrückt, die dabei eintretende Druckveränderung misst und dann mit Hülfe des Mariotte'schen Gesetzes das ursprüngliche Volumen (v_0) berechnet, ist auch der Rüdorff'sche Apparat eingerichtet. Das zu messende Volumen wird durch Quecksilber abgesperrt. Von dem absperrenden Quecksilber lässt man soviel abfliessen, bis der Druck der ausgedehnten Luft halb so gross wie der atmosphärische geworden ist. Das ausgeflossene Quecksilber wird gewogen und die Gewichtszahl durch das specifische Gewicht des Quecksilbers dividirt, wodurch a und dann v_0 gefunden wird.

Die mit mehreren Exemplaren dieses Volumenometers von verschiedenen Beobachtern auf das sorgfältigste angestellten Versuche ergaben keine übereinstimmenden Resultate. Hauptsächlich wohl deshalb, weil es zu schwierig ist, beim Eingiessen des absperrenden Quecksilbers das Auftreten von Luftblasen zu vermeiden. Aber selbst wenn es gelingen sollte, diesen Uebelstand zu beseitigen, so ist der Apparat wegen der für jeden Versuch vorzunehmenden Füllung mit Quecksilber und Wägung desselben unbequem. Auch hat er den Nachtheil, dass sich jeder einzelne Versuch der Controle auf seine Richtigkeit entzieht.

Das nach meinen Angaben construirte und nun zu beschreibende Volumenometer ist von diesen Uebelständen frei, indem man das ursprünglich gegebene und zu messende Luftvolumen v_0 sich in einem ein für allemal bestimmten Raum (a) ausdehnen lässt und dann, genau wie beim Jolly'schen Luftthermometer, die eingetretene Druckveränderung misst. Taf. II Fig. 12 gibt ein Bild vom Apparat. Ein offener Gasbehälter (A) steht mit einem Manometerrohr in Verbindung, welches aus dem Glasrohr (B), dem Kautschukschlauch (C) und dem Glasrohr (D) zusammengesetzt ist. Damit die Capillardepressionen gleich ausfallen, haben die engen Theile von B und D gleiche Durchmesser.

Von dem Rohre B ist durch zwei Marken m und m_1 ein Theil abgegrenzt, dessen Rauminhalt (a) durch Wägung des ihn füllenden Quecksilbers genau bestimmt ist.

Der Behälter A kann durch einen Deckel (G) luftdicht abgeschlossen werden. Dieser Deckel besteht aus einer in der Mitte durchbohrten Glasplatte und einem angeschmelzten Glasrohre, durch den Hahn (H) luftdicht verschliessbar.

Der Behälter A und das Rohr B sind an einem festen Stativ unverrückbar befestigt, während D mit Hülfe eines Schlittens und einer Mikrometerschraube an dem mit einer Scala versehenem Stative auf- und abwärts bewegt werden kann. Das Manometerrohr wird mit reinem Quecksilber gefüllt, welches im Apparate selbst ohne Schwierigkeit von allen Luftblasen befreit werden kann.

Soll nun das specifische Gewicht eines Körpers bestimmt werden, so wird in den Behälter A in der Regel zuerst noch ein Einsatzgefäss gesetzt, dann wird das Rohr D so lange verschoben, bis das Quecksilber im Manometerrohr bei der Marke m und in beiden Schenkeln gleich hoch steht. Nun wird der Deckel G luftdicht aufgesetzt, der Hahn H geschlossen, und dann D so tief gesenkt, bis das Quecksilber im Manometerrohr bei der Marke m_1 steht. An der Scala des Stativs liest man die Druckdifferenz (d) im Manometerrohr ab, und dann beobachtet man schliesslich den jeweiligen Barometerstand (p_0). Ist nun v_0 das Volumen des Behälters A mit Einsatzgefäss, so hat man:

$$v_0 p_0 = (v_0 + a) p, \qquad p = p_0 - d,$$

also:

$$v_0 = a \frac{p}{p_0 - p}.$$

Man übersieht, dass die Richtigkeit des Versuchs sofort controlirt werden kann, indem man bei geschlossenem Hahn D so weit hebt, bis das Quecksilber wieder bei der Marke m steht. Nur dann sind die Versuche brauchbar und richtig, wenn bei dieser Stellung das Quecksilber in beiden Schenkeln wieder gleiche Höhe hat. Wäre das nämlich nicht der Fall, so müsste zu dem ursprünglich abgesperrten Luftquantum neue Luft durch undichten Verschluss oder aus dem absperrenden Quecksilber hinzugetreten sein. Selbstverständlich lässt sich jeder einzelne Versuch beliebig oft wiederholen.

Ferner ist ersichtlich, dass sich die Luft im Behälter (A) trocknen lässt, indem man das Glasrohr vom Deckel G

mit Trockengefässen in Verbindung bringt und bei geöffnetem Hahn (H) durch Heben und Senken von D die Luft im Behälter A ganz herausschafft und dafür neue, getrocknete eintreten lässt.

Ist v_0 bestimmt, so wird nun in das Einsatzgefäss der zu untersuchende Körper gethan, sodass im Behälter A jetzt nur noch das Luftvolumen $v_1 = (v_0 - x)$ vorhanden ist, wenn x das Volumen des Körpers ist.

v_1 wird genau in derselben Weise wie v_0 bestimmt, und man erhält: $v_1 p_0 = (v_1 + a) p_1$,

wenn p_1 der Druck des verdünnten Gases ist. Daher:

$$v_1 = a \frac{p_1}{p_0 - p_1} \quad \text{und} \quad x = v_0 - v_1 = a \left(\frac{p}{p_0 - p} - \frac{p_1}{p_0 - p_1} \right).$$

Ist der Ausdehnungscoëfficient des zu untersuchenden Körpers (α) verschieden von dem des Glases (β), aus welchem der Apparat gefertigt, so ist das auf Null Grad reducirte Volumen x_0:

$$x_0 = \frac{x}{1 + (\alpha - \beta) t}.$$

Ist das absolute Gewicht des Körpers P in Grammen bestimmt und das Volumen desselben in Cubikcentimetern, so ist das specifische Gewicht desselben:

$$s = \frac{P}{x_0}.$$

Zur Bestimmung der Empfindlichkeit des Instruments gibt die Gleichung:

$$pv = v_0 p_0, \qquad dv = - dp \frac{v_0 p_0}{p^2},$$

Da $p_0 v_0 = p (v_0 + a)$ ist, so wird:

$$dv = - dp \frac{v_0}{p_0} \left(1 + \frac{a}{v_0} \right)^2.$$

Es fallen daher die Werthe von v um so geringer aus, je genauer p bestimmt werden kann, und je kleiner v_0 und a gewählt werden.

Ist z. B. $v_0 = 30$ ccm, $a = 30$ ccm, $p = 750$ mm, $dp = 0{,}1$ mm, so wird $dv = - 0{,}016$ ccm.

Ist $dp = 0{,}02$ mm, so wird $dv = - 0{,}0032$ ccm.

Berlin, den 7. April 1881.

XI. *Ueber das Sauerstoffspectrum; von A. Paalzow und H. W. Vogel.*

Um Sauerstoff rein und in verdünntem Zustande zu erhalten, wurde der Apparat construirt, welchen die Fig. 13 Taf. II zeigt. In derselben ist bezeichnet mit

A ein U-förmiges, mit concentrirter Schwefelsäure gefülltes und mit Platinelectroden versehenes Gefäss; mit *a* ein zugeschmelzter Glasansatz, durch welchen mit Hülfe eines Trichters die Schwefelsäure in das Rohr *A* hineingebracht wurde; mit *B* und B_1 zwei Spectralröhren, mit *C* und C_1 zwei kugelförmige, mit einem Gemisch von concentrirter Schwefelsäure und doppeltchromsaurem Kali gefüllte Gefässe; mit *c* und c_1 die zugeschmelzten Ansatzröhren, durch welche die Füllung geschah;

mit *d* das Glasrohr, durch welches der ganze Apparat an einer Geissler'schen Quecksilberluftpumpe angesetzt wird. Wird nun die Schwefelsäure *A* durch einige Bunsen'sche Elemente zersetzt, und werden die in den Röhren *B* und B_1 sich sammelnden Gase durch die Luftpumpe fortwährend verdünnt, so übersieht man, dass in diese Röhren keine Bestandtheile mehr hineingelangen können, welche von dem Quecksilber der Luftpumpe und der Schmiere der Hähne und Stopfen derselben herrühren; die beiden Flüssigkeitsmassen in den Gefässen *c* und c_1 sperren sie wie Ventile ab.

Leitet man durch die von den Röhren *B* und B_1, welche mit Sauerstoff gefüllt wird, den Strom eines starken Inductoriums, so sieht man, nachdem das Stickstoffspectrum und auch das diffuse nachleuchtende Licht der Verbindung von Stickstoff, Sauerstoff und Schwefelsäure verschwunden ist, das Kohlenoxydspectrum von den Wellenlängen 602; 561,2; 519; 483; 450,5; 439,3.

Je länger jedoch der Sauerstoff hineingeleitet und durch die Pumpe wieder herausgeschafft wird, um so mehr schwinden diese Banden, und statt dessen tritt ein Spectrum auf, das in den intensivsten Linien mit dem neuerdings von

Schuster[1]) und Wüllner[2]) beschriebenen Sauerstoffspectrum übereinstimmt.

Die Intensität dieses reinen Sauerstoffspectrums ist sehr gering, doch liessen sich diese Linien sicher bestimmen; bedeutend intensiver ist das Licht an der negativen Electrode.

Wird jedoch dem Sauerstoff, nachdem er soweit wie möglich verdünnt ist, nur eine Spur Wasserstoff zugesetzt, was bei der Anordnung des Apparates leicht erzielt werden kann, indem man nur den Strom der Zersetzungsbatterie für das Voltameter *A* umzukehren braucht, so erstaunt man über die plötzlich auftretende Intensität sowohl der Sauerstoff- als auch der Wasserstofflinien.

In diesem Zustande konnte man bei weitem Spalt und zweistündiger Exposition ein brauchbares photographisches Bild der stärker brechbaren Seite der Spectren erhalten, wie es die Fig. 14 Taf. II zeigt.

Die Lage der sichtbaren Linien wurde in gewohnter Weise bestimmt, die Lage der photographirten Linien durch Vergleichung mit einem gleichzeitig auf derselben Platte aufgenommenen Sonnenspectrum.

Die Röhren lassen sich abschmelzen und geben anfangs das Spectrum unverändert; erst nach längerer Zeit zeigen sich wieder die Kohlenoxydbanden, zum Beweise, wie fest die Bestandtheile an den Glaswänden haften, welche bei Anwesenheit von Sauerstoff zu solchen Kohlenverbindungen Veranlassung geben.

Fig. 15 Taf. II zeigt eine Skizze des Spectrums und die Tabelle I (a. f. S.) die Wellenlängen in Milliontel Millimetern. Es ist noch zu bemerken, dass der negative Pol ausser den neu auftretenden Banden und Linien auch die Linien des positiven Lichtes, aber in viel geringerer Intensität zeigt.

Von den am negativen Pole auftretenden zahlreichen Linien sind nur die intensivsten aufgenommen. Von den Kohlenoxydbanden verschwindet 602 ganz; von der Bande 561,2 bleiben zwei feine Linien, ebenso von 519, von der Bande 483 bleibt nur eine feine Linie.

1) Schuster, Phil. Trans. **1.** p. 37. 1879.
2) Wüllner, Wied. Ann. **8.** p. 258. 1879.

Tabelle I.

Wellenlängen der Sauerstofflinien am

positiven Pol	negativen Pol		positiven Pol	negativen Pol	
645	—			528 bis	
—	635	Banden		522	Banden
615	615	„	500	464	„
603	600 bis		497	558	„
596	595	„	—	441	„
	591 bis		436	436	„
—	582	„	—	434	„
	562 bis		—	432	„
—	550	„	—	418	„
543	543	„	—	407	„
532	532	„			

Ausführlichere Tabellen mit den genauen Wellenlängen der beobachteten Linien werden später von anderer Seite gegegeben werden.

Berlin, den 23. März 1881.

XII. *Die Photometrie der Fraunhofer'schen Linien; von Karl Vierordt.*

In den seinen „Untersuchungen über das Sonnenspectrum“ beigegebenen Tafeln drückt Kirchhoff die Stärke der dunkeln Linien bekanntlich durch sechs verschiedene Grade der Schwärzung aus. Das bei der Verfertigung der Originaltafeln zu diesem Zwecke befolgte Verfahren war ein höchst mühsames. „Es wurden zuerst die dunkelsten mit dicker schwarzer Tusche gezeichnet; dann die Tusche passend verdünnt, die Linien der nächsten Ordnung gezogen und so fortgegangen bis zu den hellsten. War ein Stück des Spectrums auf diese Weise gezeichnet, so wurde dasselbe mit dem wirklichen Spectrum verglichen, die Fehler in der Breite, Schwärze, und wohl auch in der Lage, die sich fanden, durch neue Schätzungen verbessert und die Zeichnung von neuem gemacht. Eine abermalige Vergleichung und eine neue Zeichnung folgte dann, und das so oft, bis alle Liniengruppen mir mit gewünschter Aehnlichkeit dargestellt zu sein schienen.“ Zur besseren Controlirung sind die Schwärzen durch die Zahlen 1 (schwächste), 2, 3, 4, 5 und 6 (tiefste) bezeichnet.

Angström suchte in seinen „Recherches sur le spectre solaire" die relative Stärke der Fraunhofer'schen Linien in neun verschiedenen Schattirungen darzustellen, „abgesehen von den stärksten Strahlen, wie *C*, *D*, *F*, *b* und einigen anderen." Um dem Zeichner Anhaltspunkte bei der Verfertigung der Spectraltafeln zu geben, bezeichnete er die Linien mit Zahlen von 1 bis 9, abgesehen von den oben erwähnten stärksten.

Dass die eben geschilderten, ganz approximativen Verfahrungsweisen, die blos zu 6, resp. 10 quantitativ nicht näher bestimmbaren, Categorien von Fraunhofer'schen Linien führten, recht viel zu wünschen übrig lassen, wird kaum bestritten werden wollen.

Mein getheilter Eintrittsspalt kann auch für die vorliegende Aufgabe mit so grossem Vortheil benutzt werden, dass ich mich geradezu wundern muss, dass diese so naheliegende und bequeme Anwendung bisher niemals vorgeschlagen, geschweige denn verwirklicht worden ist.

Die Methode beruht auf der, soviel ich zu beurtheilen vermag, zu diesem Zwecke vollkommen gerechtfertigten Verwerthung der bekannten Thatsache, dass die Fraunhofer'schen Linien mit zunehmender Erweiterung des Eintrittsspaltes immer mehr verschwinden. Zunächst werden die blässesten unsichtbar, dann der Reihe nach die weniger schwachen, sodass schliesslich selbst die dunkelsten Linien (welche mit ihren Umgebungen am stärksten contrastiren) bei einer gewissen, relativ sehr grossen Breite nicht mehr erkannt werden können.

Ich muss mich im Nachfolgenden darauf beschränken, der an sich etwas verwickelten Frage den einfachsten Ausdruck zu geben, unter Annahmen, die als annähernd zulässig erscheinen dürfen, bis die mathematische Theorie — in der Art, wie Prof. Wilhelm Dietrich unlängst die Leistungen meines Spectrophotometers scharfsinnig untersucht hat — die bezüglichen Messungsresultate noch genauer, als ich es jetzt thue, zu berechnen erlaubt. Zudem kann ich als Physiologe der an sich so interessanten, mir aber fern stehenden Frage nur eine kurze Betrachtung widmen.

Auch bei sehr engem Eintrittsspalt entspricht bekanntlich einer bestimmten Stelle des Spectrums keineswegs Licht von derselben, sondern nur von nahezu gleicher Wellenlänge und Lichtstärke. Diese Superposition der den einzelnen unendlich kleinen Punkten des Eintrittsspaltes entsprechenden Spectren nimmt zu mit der Erweiterung des Spaltes. Die Grösse des Spaltbildes von Licht derselben Wellenlänge ist proportional der Breite des Spaltes selbst.

Geben wir beiden Spalthälften meines Spectrophotometers dieselbe Breite, etwa $^1/_{20}$ mm, d. h. $^1/_5$ des ersten Schraubenumganges, so liegen die gleichnamigen Stellen, also auch die Fraunhofer'schen Linien beider Spectra genau senkrecht übereinander. Erweitern wir aber die eine Spalthälfte einseitig (am bequemsten durch Drehung der dem Beobachter am Ocular zunächst erreichbaren Schraube der rechten unteren Spaltkante), so verschiebt sich das entsprechende Spectrum etwas nach links; zugleich mit der Verschiebung verbreitern sich die Fraunhofer'schen Linien, indem sie weniger dunkel werden, d. h. immer hellere Farbentöne der nächst angrenzenden Bezirke kleinerer Wellenlänge annehmen.

Die rechte (gegen das brechbarere Ende des Spectrums gerichtete) Grenze der einseitig verbreiterten Fraunhofer'schen Linien steht genau über den entsprechenden, durch die enge Spalthälfte entworfenen schmalen Linien des anderen, dunkleren Spectrums, sodass der rechte Rand der verbreiterten Linien des helleren Spectrums ohne weiteres gefunden werden kann, was für unsere Technik von besonderer Wichtigkeit ist. Die Breite der Linien, also auch die Stelle des linken Randes derselben, ergibt sich (ganz abgesehen von der directen Beobachtung) aus der Spaltweite. Würde (was weniger bequem ist) die Erweiterung der einen Spalthälfte am linken Kantenrand vorgenommen, so wäre die Stelle des linken Randes der verbreiterten Fraunhofer'schen Linie wiederum von selbst indicirt.

Bei irgend einer Breite des Eintrittsspaltes verschwindet jede Linie, d. h. die Helligkeit des an ihren Grenzbezirk anstossenden Spectralbezirkes kann jetzt nicht mehr unter-

schieden werden von der Helligkeit ihres Grenzbezirkes selbst. Ich wähle hier absichtlich den kürzesten Ausdruck, ohne auf die photometrischen Specialeigenschaften dieser zwei aneinander stossenden Bezirke ausführlicher einzugehen, was vorerst überflüssig wäre. Das Auge hat für die in Rede stehende Aufgabe bekanntlich eine sehr grosse Leistungsfähigkeit; es unterscheidet (von Roth abgesehen) $^1/_{100}$ bis $^1/_{120}$ Lichtstärkeunterschied, bei beweglichem Sehfeld (das Beobachtungsfernrohr lässt sich ja auch beweglich einrichten) noch erheblich mehr, bis zu $^1/_{200}$. Der Grenzpunkt des Verschwindens einer Linie lässt sich also mit aller wünschenswerthen Sicherheit bestimmen.

Demnach ist die relative Lichtstärke einer Fraunhofer'schen Linie, wenn mit n die Lichtstärke des hellen Nachbarbezirkes der Linie (bei n Spaltbreite) und mit n' diejenige Spaltbreite bezeichnet wird, bei welcher die letzte Spur der Linie im helleren Spectrum noch kenntlich ist, gleich n/n'. Da n' für jede Linie einen constanten Werth hat, so bezeichnet diese Zahl auch die Dunkelheitsgrade der Linien, immer im Vergleich zu ihrem farbigen Nachbarbezirk.

Ich erhielt z. B. für *B* 365 — für *C* 220 — *D* 363 (365 — 386 — 340 in drei an zwei verschiedenen Apparaten gemachten Messungen) — *E* 185 — *b* 289 — *F* fast 600 — für *G* 620, d. h. $6^1/_5$ Schraubenumgänge. Da die feinsten Linien schon bei geringer Spaltbreite verschwinden und bei der, praktisch freilich nicht mehr verwendbaren Spaltbreite von $^1/_{33}$ Schraubendrehung (3° der Trommel) Linien verschwinden müssen, die bei $^1/_{50}$ Schraubendrehung (2° der Trommel) noch gesehen werden können, so folgt daraus, dass die Dunkelheitsgrade der Linien zwischen *A* und *G* um das vielhundertfache (im Vergleich zu ihren jeweiligen hellen Nachbarbezirken) variiren müssen. Die Dunkelheit der Hauptlinien nimmt somit in der Richtung gegen *G* von *D* an im allgemeinen zu. Die oben angeführten Messungen sind beim gewöhnlichen Tageslicht angestellt; die dabei nothwendigen maximalen Spalterweiterungen afficiren das Auge in keiner Weise. In der äusseren Hälfte des Roth und in Violett bietet dagegen die exacte Bestimmung des Punktes des Verschwin-

dens der verbreiterten Fraunhofer'schen Linien Schwierigkeiten, die erst nach eingehenderen Vorstudien überwunden werden können. Zu den Versuchen in den genannten Regionen ist das durch einen Heliostaten in den Spectralapparat zu reflectirende Sonnenlicht erforderlich. Bei engem Spalt erscheinen die Linien bekanntermassen aufs deutlichste; aber die zum Verschwinden der Linien erforderliche Erweiterung des Eintrittsspaltes verursacht eine solche Lichtstärke, dass das Auge fast geblendet wird und sein Unterscheidungsvermögen verliert. Die Anwendung von Rauchgläsern zur Dämpfung ist nicht zweckmässig; im Roth wandte ich die erforderliche Anzahl von Lagen von rothen Ueberfangsgläsern an, ohne aber vorerst vollständig zum Ziele kommen zu können. Auch das zerstreute Licht des Spectralapparates verursacht Schwierigkeiten in den beiden Grenzpartien des Spectrums, sodass ich vorerst auf die Untersuchung in diesen verzichten musste. Mittelst meines getheilten Eintrittsspaltes und der sonstigen Nebeneinrichtungen, die ich dem Spectralapparat gegeben habe, um denselben als wirkliches Messinstrument zu gebrauchen, kann man nicht blos jedwede quantitative Bestimmung im weiten Gebiete der Absorption des spectralen Lichtes schnell und sicher anstellen[1]), sondern auch die Untersuchung, wie obige Messungen zeigen, auf die Photometrie der dunkeln Linien ausdehnen.

Die für die Messungen günstigsten Bedingungen bieten verhältnissmässig isolirte Linien, deren bei der allmählichen Erweiterung des Eintrittsspaltes verbreitertes Bild ohne weiteres verschwindet.

Dasselbe ist der Fall, wenn rechts und links von der zu untersuchenden Linie schwächere Linien von solcher Blässe

1) Nachdem ich die Gültigkeit des Absorptionsgesetzes bei der Lichtabsorption durch farbige Lösungen längst nachgewiesen hatte, lieferte, was mir nur erwünscht sein konnte, ein Lustrum später, Glan mittelst seines Spectrophotometers diesen Nachweis nochmals, wobei ihm wohl ein Eingehen auf die Messungen seines Vorgängers deshalb überflüssig erscheinen mochte, weil letztere, um die Grundlage für die Technik der quantitativen chemischen Spectralanalyse festzustellen, in ungleich grösserem Umfang und sehr viel zahlreicheren Versuchsreihen ausgeführt wurden und somit als hinlänglich bekannt vorausgesetzt werden durften.

sich befinden, dass ihr verbreitertes Bild bereits verschwunden ist, wenn dasselbe mit dem verbreiterten Bild der zu untersuchenden Linie zusammenstossen würde.

Da bei der einseitigen Erweiterung des rechten Kantenrandes des Eintrittspaltes das Bild einer Fraunhofer'schen Linie sich nur nach links verbreitert, während es sich bei der einseitigen Erweiterung des linken Kantenrandes nur nach rechts ausdehnt, da also die Richtungen beider Verbreiterungen in Regionen von etwas verschiedener Helligkeit erfolgen, so sieht man leicht, dass der Punkt, wo die beiden Grenzen der verbreiterten Linienbilder verschwinden, rechts und links nicht genau derselbe sein kann. Die Linie *D* theilt in dieser Hinsicht das Spectrum in zwei Theile. Dieselbe fällt in die Region der grössten physiologischen Helligkeit; die Helligkeit nimmt aber nach beiden Richtungen gegen *A* und *H* ab, und zwar schneller gegen *A* (da im prismatischen Spectrum die Region *A* bis *D* in Bezug auf die Wellenlängenunterschiede contrahirt erscheint), langsamer von *D* bis *H* (besonders auch wegen der von *E* an beginnenden Verbreiterung des Spectrums), wie ich in meiner Schrift[1]) durch eingehende Messungen nachgewiesen habe.

Deshalb muss das durch die Erweiterung des Eintrittsspaltes verbreiterte Bild einer Fraunhofer'schen Linie zwischen *A* und *D* sich in der Richtung gegen *A* ein wenig mehr ausdehnen, als in der Richtung gegen *D*, während zwischen *D* und *E* es sich umgekehrt verhält. Man kann sich selbstverständlich bei dunkleren Linien (die helleren verschwinden viel zu früh) davon leicht durch das Experiment überzeugen. Auf diese Unterschiede konnte ich aber bei meinen Messungen aus Mangel an Zeit nicht eingehen.

In der optischen Werkstätte von Krüss in Hamburg liess ich einen Spectralapparat mit vier beweglichen Platten am Eintrittsspalt verfertigen (entsprechend der Abänderung, die ich meinem ursprünglichen Apparat gegeben habe); jede der vier Platten ist mit einer besonderen Mikrometerschraube und graduirten Trommel versehen. Ausserdem aber ist die

1) Vierordt, Die Anwendung des Spectralapparates zur Messung und Vergleichung der Stärke des farbigen Lichtes. Tübingen 1871.

Vorrichtung getroffen, dass sowohl die beiden oberen, als die beiden unteren Platten, also jedes gegenüberstehende Plattenpaar, durch einen einzigen Handgriff bewegt werden können. Jedes Plattenpaar wird durch eine Axe bewegt, auf welcher eine rechts- und eine linksgewundene Schraube sich befindet. Die Höhe der Schraubengänge ist eine sehr kleine und ist dieser Theil der Aufgabe dem Verfertiger vorzüglich gelungen. Einige andere Einrichtungen sind weniger gut ausgefallen, doch werden Correcturen nachträglich möglich sein. Für unseren vorliegenden Zweck ist der Apparat aber sehr brauchbar, sodass ich neben der einseitigen auch die symmetrische Spalterweiterung am Krüss'schen Apparat angewandt habe, die übrigens, wie oben bemerkt, auch an meinem gewöhnlichen, mit vier Platten versehenen Apparat, wenn auch minder bequem, hergestellt werden kann. Man sieht dann sehr deutlich, dass die mit der symmetrischen Erweiterung des Spaltes verbreiterte Fraunhofer'sche Linie im Vergleich zu der analogen, sehr schmalen Linie des dunklen Spectrums der anderen Spalthälfte sich in der Richtung der lichtstärkeren Nachbarregion etwas weniger verbreitert, als in der anderen Richtung.

Auf alles dieses Detail kann ich mich aber hier nicht einlassen; ich beschränke mich nur noch auf ein Beispiel, wie auch die schwachen Fraunhofer'schen Linien photometrisch gemessen werden können.

Zu dem Zwecke wählte ich den Spectralbezirk *E* bis *b*. Ich sehe in demselben bei gewöhnlicher Beleuchtung mit meinen kleineren Apparaten nur neun Linien. Der Abstand zwischen *E* und *b″* sei mit 250 bezeichnet. In ihm sind sichtbar:

1) bei 0: Linie *E*.

2) eine zweite bei ca. 40; sie wird wohl dem entsprechen, was Kirchhoff zwischen 1540 bis 1550 abbildet.

3) eine der nächstfolgenden sehr nahe liegende, schlecht contourirte Linie.

4) bei 120 eine relativ starke, wohl 1569 Kirchhoff's (Eisenlinie).

5) eine schlecht contourirte bei 150, etwa 1600 Kirchhoff's.

6) eine stärkere bei 180, etwa 1615 Kirchhoff's.

7) eine schlecht contourirte, etwa 1627 Kirchhoff's.

8) $b' = 1634$ Kirchhoff's.

9) $b'' = 1650$ bis 1658 Kirchhoff's (in kleineren Apparaten eine einzige Linie).

Die relative Dunkelheit derselben ist:

1) E 186 (mit einem zweiten Apparat gemessen 185).

2) 30. 3) Diese Linie verschmilzt schon bei 15° der ersten Schraubenumdrehung mit der vierten.

4) 77. 5) 20. 6) 40. 7) 20.

8) u. 9) 288 (mit einem zweiten Apparat gemessen 290).

Diese Angaben beruhen auf nur wenigen Messungen; bei gehöriger Wiederholung der letzteren würden sie natürlich viel genauer ausfallen.

Es versteht sich von selbst, dass bei allen diesen Versuchen der Spectralapparat so eingestellt sein muss, dass die Linien (bei engem Spalt) im Maximum ihrer Deutlichkeit erscheinen. Die Erkennung der eben noch merklichen Grenzen der verbreiterten Linien wird durch abwechselnde Anwendung eines Rauchglases, ausserdem durch Bewegung des Beobachtungsfernrohres (an grösseren Apparaten) sehr gefördert.

Die Messung der relativen Lichtstärke der Fraunhofer'schen Linien, d. h. ihrer Lichtstärke im Vergleich zu ihrer hellen Umgebung, ist unsere nächste und wichtigste Aufgabe. Die physiologische Lichtstärke zweier verschiedenen Farbentöne wird, wohl mit Recht, nicht als Ausdruck der objectiven, physikalischen Lichtstärke angesehen; gleichwohl kann nicht bestritten werden, dass wenigstens innerhalb desselben Farbentones die physiologische Lichtstärke der physikalischen nahezu proportional ist. Demnach müssen die obigen photometrischen Bestimmungen der Fraunhofer'schen Linien den objectiven Lichtstärken (wie man letztere auch definiren mag) innerhalb desselben Spectralbezirkes proportional sein.

Ganz anders gestaltet sich die Frage, wenn es sich um die absolute physiologische Lichtstärke der Linien handelt. Ein, wenn ich so sagen darf, objectives Hülfsmittel, um die

physiologische Lichtstärke besser, als es mit der Fraunhofer'schen Methode möglich ist, zu messen, habe ich in meiner oben citirten Schrift praktisch bewährt gefunden. Von diesem Standpunkt aus ist es einleuchtend, dass in den für unsere Empfindung hellsten Bezirken, z. B. im Gelb, eine Fraunhofer'sche Linie mit viel geringerer Intensität (nach relativem Maass gemessen) eine viel grössere Lichtstärke haben muss, als eine „sehr dunkle" Linie in den lichtschwächeren Bezirken des Spectrums.

Die Photometrie der Fraunhofer'schen Linien des Sonnenspectrums ist mit meinem Spectrophotometer sehr bequem ausführbar, das den weiteren Vortheil bietet, dass das Licht durch keine sonstigen Nebeneinrichtungen geschwächt wird.

Spectralapparate, welche polarisirtes Licht verwenden, geben geringere Lichtstärken, sodass bei Anwendung der zur quantitativen chemischen Spectralanalyse erforderlichen continuirlichen Flammenspectra dem Eintrittsspalt eine relativ grosse Breite gegeben werden muss und selbst dann brauchbare Messungen im äussersten Roth und im Violett nicht mehr gemacht werden können. Unser Unterscheidungsvermögen für Lichtstärkeunterschiede ist bekanntlich bei geringer Beleuchtung sehr erheblich beeinträchtigt. Man arbeitet deshalb an lichtschwachen Spectralapparaten unter ungünstigen Bedingungen. Muss der Eintrittsspalt gar bis auf 1 mm erweitert werden, um ein gehörig helles Spectrum zu erhalten, so beeinträchtigt das, wie man leicht sieht, die Exactheit der Messungen bei der quantitativen chemischen Spectralanalyse erheblich.

Möge die hier vorgeschlagene und von mir bewährt gefundene Methode der Photometrie der Fraunhofer'schen Linien recht bald experimentell gründlich weiter verfolgt werden. Arbeiten der Art würden die Dunkelheitsgrade der Linien in exacten Ordinaten graphisch darstellen lassen. Ich irre wohl kaum mit der Behauptung, dass die Lichtstärke, speciell auch die der dunklen Linien bei weitem die charakteristischste und wichtigste Eigenschaft der Spectra der Himmelskörper bietet.

Tübingen, April 1881.

XIII. *Ein Polarisationsapparat aus Magnesiumplatincyanür; von E. Lommel.*

In einer früheren Arbeit: „Ueber die Erscheinungen, welche eine senkrecht zur optischen Axe geschnittene Platte von Magnesiumplatincyanür im polarisirten Lichte zeigt“[1]), habe ich darauf hingewiesen, dass ein paralleles Bündel blauen Lichtes, welches durch eine sehr dünne Platte dieser Art unter einem Einfallswinkel von mehr als 2° gegangen ist, in der Einfallsebene vollständig polarisirt erscheint, und dass demnach die Platte für blaues Licht als Polarisator dienen kann.

Es lag daher nahe, aus zwei solchen Plättchen, (welche ich von Hrn. Dr. Steeg und Reuter in Homburg v. d. H. bezog) einen Polarisationsapparat herzustellen. Das kleine Instrument wurde in der Form einer Turmalinzange ausgeführt und wird ganz wie eine solche gebraucht. Die geringe Neigung zur Gesichtslinie, welche die Plättchen haben müssen, ergibt sich von selbst, wenn man sie ohne besondere Sorgfalt in ihre Fassungen bringt. Denken wir uns das erste Plättchen, welches als Polarisator dient, zuerst senkrecht zur horizontal angenommenen Gesichtslinie gestellt und nun durch Drehung um seinen verticalen Durchmesser ein wenig gegen diese geneigt, so lässt es von allen (blauen) Lichtstrahlen, welche in horizontaler Einfallsebene auf dasselbe treffen, nur die vertical gerichteten Schwingungen durch; diese gehen auch durch das zweite als Analyseur wirkende Plättchen, wenn die durch dessen Normale und durch die Gesichtslinie gelegte Ebene wagrecht steht. Dreht man aber die Fassung des zweiten Plättchens um 90° um die Gesichtslinie, so sind die Schwingungsebenen gekreuzt, und die durch das erstere Plättchen gegangenen Schwingungen werden von dem zweiten nicht durchgelassen. Um nur blaue Strahlen wirken zu lassen, wird ein blaues Glas oder noch besser eine Platte von Kupfervitriol in geeigneter Fassung vor das erste Plättchen gesteckt. Bei ge-

1) Lommel, Wied. Ann. 9. p. 108. 1880.

kreuzter Stellung erscheint nun freilich das Gesichtsfeld nur in der Mitte völlig dunkel, weil nur für Strahlen, welche mit der Gesichtslinie parallel sind, die Schwingungsrichtungen, welche in der in oben citirter Arbeit angegebenen Weise durch die Hauptschnitte der Krystallplättchen bedingt sind, genau die vorhin bezeichnete Lage haben. Bringt man eine senkrecht zur optischen Axe geschnittene Kalkspathplatte in die Zange, so sieht man bei gekreuzten Schwingungsebenen und unter Zuhülfenahme der Kupfervitriolplatte die bekannten dunkeln Ringe nebst dem schwarzen Kreuz; mit dem blauen Glase dagegen erscheinen Ringe und Kreuz dunkelroth auf dem blauen Grunde des Gesichtsfeldes, weil das Kobaltglas noch die äussersten rothen Strahlen durchlässt, die von dem Magnesiumplatincyanür nicht polarisirt werden. Im weissen Tageslicht sieht man Kreuz und Ringe orangefarben auf hellpurpurnem Grunde.

Die Polarisationszange aus Magnesiumplatincyanür bildet sonach ein Seitenstück zur Turmalin- und zur Herapathitzange; sie unterscheidet sich von diesen jedoch wesentlich dadurch, dass die polarisirenden Krystallplatten nicht parallel, sondern senkrecht zur optischen Axe geschnitten sind. Dieser Umstand bringt es mit sich, dass bei convergirendem Licht die Schwingungsrichtung nicht in allen Theilen des Gesichtsfeldes genau die nämliche ist. Das neue Instrument kann aus diesem Grunde keinen Anspruch darauf erheben, die in dieser Hinsicht vollkommenere Turmalinzange als Polarisationsapparat zu ersetzen. Es ist nur dazu bestimmt, gewisse Eigenschaften des Magnesiumplatincyanürs in augenfälliger Weise zu erläutern.

In der oben erwähnten Arbeit habe ich gezeigt, dass eine dünne, zur optischen Axe senkrecht geschnittene Platte von Magnesiumplatincyanür blaue Strahlen, deren Schwingungen im Hauptschnitt erfolgen, nicht durchlässt, sobald ihr Einfallswinkel, d. i. der Winkel, den sie ausserhalb des Krystalls mit der Richtung der optischen Axe bilden, den Werth von etwa 2^0 überschreitet.

Blickt man daher, unter Zuhülfenahme eines blauen Glases, durch ein solches Plättchen in der Richtung der

optischen Axe gegen eine weisse Wolke oder eine Papierfläche, welche unpolarisirtes Licht aussenden, so sieht man eine kleine, helle Kreisfläche, welche sich ziemlich scharf von dem umgebenden dunkleren Grunde abhebt. Dieser dunkle Grund enthält nur Schwingungen senkrecht zu den Hauptschnitten des Krystalls, während in der hellen, mittleren Kreisfläche Schwingungen parallel und senkrecht zu den Hauptschnitten vorhanden sind. Neigt man das Plättchen ein wenig um seinen horizontalen oder verticalen Durchmesser, so erscheinen innerhalb des dunklen Grundes die Haidinger'schen Büschel jeweils in der Lage, welche der Schwingungsrichtung an der von der Gesichtslinie getroffenen Stelle entspricht.

Im unpolarisirten weissen Lichte erscheint der mittlere kreisförmige Fleck röthlich violett auf rothem Grunde, weil jetzt zu der im blauen Lichte wahrgenommenen Erscheinung sich überall unpolarisirtes rothes Licht hinzumischt. Auch hier zeigen sich auf dem rothen Grunde, weil daselbst die blauen Strahlen polarisirt sind, die Haidinger'schen Büschel.

Hr. Bertrand[1]) hat diese Erscheinung durch Absorption der extraordinären Strahlen zu erklären gesucht, welche nach aussen hin sowohl wegen der zunehmenden Neigung der Strahlen zur Axe als auch wegen der wachsenden Länge des durchlaufenen Weges stärker wird.

Wäre aber die Absorption die Ursache der Erscheinung, so müsste die Lichtstärke von der Mitte nach aussen hin allmählich abnehmen, und es könnte nicht ein heller Mittelfleck, umgeben von einem gleichmässig dunkleren Grunde, sich zeigen.

Blickt man z. B. durch eine senkrecht zur Axe geschliffene Platte von Pennin, so kann man die durch Absorption bewirkte allmähliche Abnahme der Lichtstärke nach aussen hin beobachten, wenn man die Platte nach verschiedenen Richtungen gegen die Gesichtslinie neigt; aber nirgends vermag das Auge eine Grenze zwischen einem helleren Mittelfleck und einer dunkleren Umgebung zu erfassen, wie beim Magnesiumplatincyanür.

---

1) Bertrand, Journ. de phys. 8. p. 227. 1879.

Unter den gefärbt erscheinenden Körpern muss man solche unterscheiden, deren unter sich gleichartige Molecüle selbst die Träger der Absorption sind, durch welche ihre Färbung bedingt ist, und andere, welche ihre Farbe einer in relativ geringer Menge beigemischten färbenden Substanz verdanken, und dadurch sozusagen „accidentell" gefärbt sind. Beide Arten von Körpern sind, wenn doppelbrechend, dichroitisch (pleochroitisch).

Zu den letzteren gehört z. B. der Turmalin, bei welchem sich in der Mannichfaltigkeit der Farben verschiedener Exemplare die accidentelle Natur dieser Färbungen hinlänglich verräth, ferner Topas, Epidot, Pennin und viele andere. Diese Krystalle zeigen niemals Oberflächenfarben.

Magnesiumplatincyanür, Cyanin, Fuchsin u. s. w. dagegen gehören zu der ersteren Classe von Körpern, welche in ihrer eigenen Substanz oder „substantiell" gefärbt sind. Sie zeigen, wenn sie innerhalb des sichtbaren Spectrums einen starken Absorptionsstreifen haben, lebhafte Oberflächenfarben.

Das Magnesiumplatincyanür z. B. zeigt auf seiner Basisfläche eine prachtvoll lasurblaue Oberflächenfarbe; dieselbe besteht aus gespiegeltem, vollständig polarisirtem, blauem Licht, dessen Schwingungen in der Einfallsebene, also in dem Hauptschnitt des Krystalles, liegen.

Die Oberflächenfarbe zeigt sich an dicken und an dünnen Platten mit gleicher Intensität; ihre Lichtstärke ist von der Dicke der Platte unabhängig und behält denselben Grad, wie dünn man die Platte auch machen mag.

Die Zurückwerfung, durch welche die Oberflächenfarbe entsteht, muss daher an einer Fläche vor sich gehen, welche ausserordentlich nahe unter der äusseren Oberfläche des Krystalles liegt[1]); sie erfolgt in der oberflächlichen Molecülschicht.

Da die als Oberflächenfarbe zurückgeworfenen Strahlen im durchgegangenen Lichte nothwendig fehlen, jene aber senkrecht zur Einfallsebene polarisirt sind, so müssen diese schon allein infolge des Daseins der Oberflächenfarbe in der Einfallsebene wenigstens theilweise polarisirt

1) Diesen Schluss hat schon Haidinger aus seinen Beobachtungen über Oberflächenfarben gezogen; s. Pogg. Ann. **71.** p. 340. 1847.

sein, gleichviel, ob Absorptionsvorgänge zu ihrer Polarisirung beitragen oder nicht.

Die Absorption nimmt mit der Dicke des Plättchens stetig ab. Wirkte die Absorption zur Polarisirung des durchgehenden blauen Lichtes wesentlich mit, so müsste dessen Polarisation um so weniger vollständig werden, je dünner man das Plättchen macht. Nun findet man aber bei den dünnsten Plättchen schon bei sehr geringer Neigung gegen die einfallenden Strahlen diese Polarisation ebenso vollkommen wie bei dickeren. Die Vollkommenheit der Polarisation ist ebenso wie die Intensität der Oberflächenfarbe von der Dicke des Plättchens unabhängig.

Hieraus folgt, dass die in das Plättchen eingedrungenen blauen Strahlen schon in dessen oberflächlicher Schicht von den in der Einfallsebene liegenden Schwingungen befreit werden, indem diese als Oberflächenfarbe hier eine Art vollständiger Zurückwerfung erleiden.

Die polarisirende Wirkung, welche ein zur optischen Axe senkrecht geschnittenes Plättchen von Magnesiumplatincyanür auf blaue Lichtstrahlen ausübt, und auf welche der oben beschriebene kleine Polarisationsapparat sich gründet, stellt sich sonach als eine Folge der Oberflächenfarbe des Krystalls dar.

Aus dieser polarisirenden Wirkung erklären sich, wie ich in der oben erwähnten Arbeit gezeigt habe, die Erscheinungen, welche ein solches Plättchen im Polarisationsapparat bei blauer Beleuchtung zeigt, und welche den Schlüssel bilden zur Erklärung der bei weisser Beleuchtung sich darbietenden Erscheinungen.

Indem ich hiermit für das substantiell gefärbte und mit Oberflächenfarbe begabte Magnesiumplatincyanür an der angeführten Orts gegebenen Erklärung festhalte, will ich keineswegs in Abrede stellen, dass accidentell gefärbte Krystalle infolge dichroitischer Absorption im Polarisationsapparat ähnliche Erscheinungen zeigen können. Für den Pennin z. B. und andere accidentell gefärbte Krystalle halte ich die von Hrn. Bertrand gegebene Erklärung für richtig.

In einer Abhandlung, welche überschrieben ist: „Theorie

der Interferenzerscheinung, welche senkrecht zur Axe geschliffene dichroitische Krystallplatten im polarisirten Lichte zeigen"[1]), hat Hr. Ketteler eine auf seine Lichttheorie gegründete Entwickelung veröffentlicht, welche angeblich auch die Erklärung der von mir am Magnesiumplatincyanür beobachteten Erscheinungen enthalten soll. Die Erscheinungen aber, welche eine Platte dieses Salzes im blauen Lichte (hinter dem Absorptionsstreifen) darbietet, sind gar keine Interferenzerscheinungen, weil hier die extraordinären Strahlen, welche mit den ordinären interferiren könnten, im durchgehenden Lichte gänzlich fehlen. Die Interferenzringe hingegen, welche die Platte im rothen und gelben Lichte (vor dem Absorptionsstreifen) zeigt, unterscheiden sich in nichts von den Ringen des Kalkspaths und anderer normal doppelbrechender einaxiger Krystalle und bedürfen daher keiner neuen Erklärung. Die Erscheinungen bei weisser Beleuchtung endlich sind nichts anderes als die Mischung der im rothen und blauen Lichte eintretenden, und lassen sich, wenn man diese beiden kennt, ohne alle Rechnung voraussagen. In den verwickelten und wenig übersichtlichen Formeln des Hrn. Ketteler, welche sich auf Interferenzerscheinungen beziehen, habe ich nichts zu entdecken vermocht, was zur Erklärung der von mir beobachteten Erscheinungen dienen könnte.

Da es sich gerade um das Magnesiumplatincyanür handelt, sei es mir gestattet, noch einige Worte anzufügen über die Bemerkungen, welche Hr. Ketteler in einer neueren Abhandlung[2]) über den von mir auf die dichroitische Fluorescenz[3]) dieses Salzes gegründeten experimentellen Beweis für die Perpendicularität der Lichtschwingungen zur Polarisationsebene[4]) macht. Ich bin weit davon entfernt, die hohe Bedeutung des aus der dichroitischen Absorption hergeleiteten Haidinger'schen Beweises zu verkennen; wenn der-

1) Ketteler, Wied. Ann. **11.** p. 496. 1880.

2) Ketteler, Wied. Ann. **12.** p. 378. 1881.

3) Dass Hr. Ketteler das Fluorescenzlicht als „reflectirtes" Licht bezeichnet, dürfte als ein lapsus calami anzusehen sein.

4) Lommel, Wied. Ann. **8.** p. 634. 1879.

selbe bisher von der Mehrzahl der Physiker als durchschlagend nicht anerkannt wurde, so hat dies ohne Zweifel seine Ursache in den nicht ungegründeten Einwürfen, welche Stokes[1]) und Beer[2]) gegen dessen absolute Beweiskraft erhoben haben. Ein experimenteller Beweis, welcher diesen Einwendungen nicht unterworfen ist, kann aus diesem Grunde allerdings auf einen höheren Grad von Evidenz Anspruch machen und dürfte daher keineswegs überflüssig sein. Ein theoretischer Beweis, wie ihn Hr. Ketteler[3]) gegeben hat, würde doch nur dann von unbedingtem Werthe sein, wenn die Prämissen, auf welchen er beruht, über allen Zweifel erhaben wären.

Erlangen, im April 1881.

XIV. *Ueber das Dispersionsgesetz; von E. Lommel.*

Aus der Theorie des Lichts, deren Umrisse ich in einigen früheren Abhandlungen[4]) entworfen habe, ergibt sich das folgende, sowohl die normale als die anomale Farbenzerstreuung umfassende Dispersionsgesetz:

$$n^2 = \tfrac{1}{2}(\sqrt{P^2 + Q^2} + P), \tag{1}$$

wo n den Brechungsindex bezeichnet, und die Grössen P und Q durch die Gleichungen:

$$\begin{cases} P = 1 + \dfrac{m}{\mu}(\varkappa - \varepsilon)^2 \cdot \dfrac{1 - \dfrac{\lambda_0^2}{\lambda^2}}{\left(1 - \dfrac{\lambda_0^2}{\lambda^2}\right)^2 + \varepsilon^2 \cdot \dfrac{\lambda_0^2}{\lambda^2}}, \\ Q = \dfrac{m}{\mu}(\varkappa - \varepsilon) \cdot \dfrac{\lambda}{\lambda_0} \cdot \dfrac{\left(1 - \dfrac{\lambda_0^2}{\lambda^2}\right)^2 + \varkappa\varepsilon \dfrac{\lambda_0^2}{\lambda^2}}{\left(1 - \dfrac{\lambda_0^2}{\lambda^2}\right)^2 + \varepsilon^2 \dfrac{\lambda_0^2}{\lambda^2}}. \end{cases} \tag{1a}$$

als Functionen der Wellenlänge λ bestimmt sind.

1) Haidinger, Wien. Ber. **12.** p. 685. 1854.
2) Haidinger, Wien. Ber. **15.** p. 6. 1855.
3) Ketteler, Wied. Ann. **1.** p. 206. 1877; **3.** p. 83. 1878.
4) Lommel, Wied. Ann. **3.** p. 251 u. 339. 1878; **4.** p. 55. 1878.

Die Formel enthält, wie man sieht, vier voneinander unabhängige Constante m/μ, $\varkappa$, ε und λ_0, deren letztere die Wellenlänge des Maximums der (molecularen) Absorption vorstellt.

Die Theorie, welche für das Absorptionsvermögen (den Extinctionscoëfficienten) K die Gleichung:

$$K^2 = \frac{2\pi^2}{\lambda^2}(\sqrt{P^2+Q^2} - P)$$

liefert, verlangt, dass bei farblos durchsichtigen Körpern, welche für die der Wahrnehmung zugänglichen Strahlen ein sehr kleines Absorptionsvermögen besitzen, Q sehr klein sein muss. Auch die Constante ε, welche von der Reibung abhängt, hat einen sehr kleinen Werth.

Vernachlässigt man daher Q^2 gegenüber P^2 und lässt im Nenner von P das mit ε^2 behaftete Glied ausser Acht, so muss die so abgekürzte Formel eine erste Annäherung an das Dispersionsgesetz darstellen.

Setzt man:

$$\frac{m}{\mu}(\varkappa - \varepsilon)^2 = a,$$

so gewinnt die abgekürzte Dispersionsformel die folgende, überaus einfache Gestalt:

$$(2) \qquad n^2 - 1 = \frac{a}{1 - \frac{\lambda_0^2}{\lambda^2}},$$

in welcher nur noch zwei Constante, a und λ_0, vorkommen.

Ich habe diese Formel mit zahlreichen Beobachtungsreihen verglichen[1]) und gefunden, dass die Abweichungen der berechneten von den beobachteten Werthen nur in seltenen Fällen sich über die vierte Decimalstelle des Brechungsindex erheben.

In dieser für eine Formel mit nur zwei Constanten sehr befriedigenden Uebereinstimmung, wodurch sich dieselbe in der That als eine erste Annäherung an das Dispersionsgesetz erweist, habe ich, wie ich glaube mit Recht, eine Bestätigung meiner Theorie erblickt.[2])

1) Lommel, Wied. Ann. 8. p. 628. 1879.

2) Dieser einfache Gedankengang ist gewiss leicht zu verstehen.

Um an einem weiteren Beispiele, und zwar an einer Beobachtungsreihe, welche sich weit ins Ultraviolett erstreckt, zu zeigen, wie befriedigend schon diese abgekürzte Formel den Beobachtungen sich anschliesst, sind in der folgenden Tabelle die von Mascart[1]) gemessenen Brechungscoëfficiendes extraordinären Strahles im Kalkspath mit den nach Formel (2) berechneten zusammengestellt.

Tabelle I.

Kalkspath, extraordinärer Strahl.

$a = 1{,}183\,018.$ $\lambda_0 = 0{,}087\,446.$

Fraunhofer'sche Linien	n beobachtet	n berechnet	L	K	Fraunhofer'sche Linien	n beobachtet	n berechnet	L	K
A	1,48285	1,48286	−1	+ 7	*L*	1,49941	1,49949	− 8	0
B	1,48409	1,48409	0	+ 1	*M*	1,50054	1,50062	− 8	0
C	1,48474	1,48473	+1	0	*N*	1,50256	1,50269	−13	− 6
D	1,48654	1,48651	+3	0	*O*	1,50486	1,50490	− 4	0
E	1,48885	1,48880	+5	+ 2	*P*	1,50628	1,50631	− 3	0
F	1,49084	1,49084	0	0	*Q*	1,50780	1,50772	+ 8	+ 7
G	1,49470	1,49461	+9	+14	*R*	1,51028	1,50995	+33	+24
H	1,49777	1,49780	−3	+ 4					

Der Rechnung sind die von Hrn. Ketteler benutzten Mittelwerthe der Wellenlängen[2]) zu Grunde gelegt worden. Die Columne (L) enthält die Differenzen zwischen Beobachtung und Rechnung in Einheiten der fünften Decimale. Zur Vergleichung sind in der Columne (K) die Differenzen da-

---

Gleichwohl thut Hr. Ketteler in einer seiner jüngsten Abhandlungen (Wied. Ann. **12.** p. 365. 1881) folgende Aeusserung: „Jedenfalls hat die frühere Untersuchung gelehrt, dass alle ähnlich gebauten Formeln zur Darstellung des empirisch gegebenen Materials volle vier Constanten erfordern, und daher ist mir ein neuerer Versuch Lommel's, schon mit zwei Constanten leidlich auszukommen, geradezu unverständlich." Obgleich ich allerdings Werth darauf lege, dass schon die obige abgekürzte Formel die Beobachtungen genähert wiedergibt, so habe ich doch niemals die Absicht kundgegeben, mit nur zwei Constanten „auskommen" zu wollen, sondern vielmehr wiederholt betont, dass das vollständige Dispersionsgesetz vier Constante enthält.

1) Mascart, Ann. de l'école normale. **1.** p. 219. 1864.

2) Ketteler, Pogg. Ann. **140.** p. 9. 1870.

neben gestellt, welche Hr. Ketteler mittelst einer von ihm früher[1]) aufgestellten vierconstantigen Dispersionsformel:

$$\frac{1}{n^2} = Kl^2 + A + \frac{B}{l^2} \cdot \frac{1}{1 - \frac{C}{l^2}},$$

(in welcher l die innere Wellenlänge bedeutet), erhalten hat. Wie man sieht, ist diese Formel trotz ihren vier Constanten unserer zweiconstantigen nur wenig überlegen. Bei letzterer erheben sich die Abweichungen an zwei Stellen bis in die vierte Decimale; das thun sie aber bei der vierconstantigen Formel auch.

Die abgekürzte Formel (2) wird sich den Beobachtungen um so genauer anschliessen, je geringeren Einfluss in den einzelnen Fällen die Grössen Q und ε ausüben, durch deren Vernachlässigung jene aus der vollständigen Formel (1) hervorgegangen ist. Im allgemeinen zeigt sich, dass dieser Einfluss um so beträchtlicher ausfällt, je grösser a und je grösser λ_0 ist, d. h. je mehr der bei durchsichtigen Körpern im Ultraviolett gelegene Absorptionsstreif dem sichtbaren Spectrum naherückt. So ist z. B. für den gewöhnlichen Strahl des Kalkspaths, dessen Absorptionsstreif dem sichtbaren Spectrum beträchtlich näher liegt, als der des aussergewöhnlichen, die Uebereinstimmung der Formel (2) mit den Beobachtungen weniger gut als bei diesem; doch erreichen auch hier die Abweichungen in der ganzen Erstreckung des Spectrums von A bis R nirgends vier Einheiten der vierten Decimale.

Um in solchen Fällen eine genauere Uebereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung zu erzielen, braucht man nur zur vollständigen Formel (1) zurückzukehren, und, da dieselbe vermöge ihres Baues zur bequemen Berechnung der Constanten ungeeignet ist, aus ihr einen zu diesem Zwecke brauchbaren vierconstantigen Ausdruck als zweite Annäherung herzuleiten.

Da der Ausdruck (2) sich als erste Annäherung gut bewährt hat, wird man denselben beibehalten und ihm blos

1) Ketteler, Pogg. Ann. 140. p. 30 u. 49. 1870.

noch die zu seiner Vervollständigung erforderlichen Glieder hinzu fügen.

Ein Blick auf die Formel (1) aber zeigt, dass der nach Abzug eines Ausdrucks von der Form (2) von ihr übrigbleibende Rest sich in eine Reihe von der Form:

$$\beta + \gamma\lambda^2 + \frac{\delta}{\lambda^2} + \cdots$$

entwickeln lässt.

Man kann daher schreiben:

$$n^2 - 1 = \frac{\alpha}{1 - \frac{\lambda_0^2}{\lambda^2}} + \beta + \gamma\lambda^2 + \frac{\delta}{\lambda^2} + \cdots$$

Da das erste Glied des Ausdrucks zur Rechten den Gang der Werthe von $n^2 - 1$ für sich allein schon sehr nahe darstellt, so müssen β, γ, δ, ... sehr kleine Grössen sein. Auch λ_0^2 hat bei durchsichtigen Mitteln einen kleinen Werth.

Bringt man rechts auf gemeinschaftlichen Nenner und vernachlässigt die Producte der kleinen Grössen, so erhält man als zweite Annäherung die vierconstantige Dispersionsformel:

$$n^2 - 1 = \frac{a + b\lambda^2 + \frac{c}{\lambda^2}}{1 - \frac{\lambda_0^2}{\lambda^2}}, \tag{3}$$

in welcher b und c kleine Grössen sind.

Nach dieser Formel sind in der folgenden Tabelle die von Mascart beobachteten Brechungscoëfficienten des ordinären Strahles im Kalkspath berechnet.

Tabelle II.

Kalkspath, ordinärer Strahl.

$a = 1{,}694\,031$. $b = -0{,}010\,779$. $c = -0{,}008\,801\,9$. $\lambda_0 = 0{,}130\,074\,5$.

Fraunhofer'sche Linien	n beobachtet	n berechnet	Differenz	Fraunhofer'sche Linien	n beobachtet	n berechnet	Differenz
A	1,65013	1,65015	−2	*H*	1,68330	1,68330	0
a	1,65162	1,65168	−6	*L*	1,68706	1,68709	− 3
B	1,65296	1,65301	−5	*M*	1,68966	1,68966	0
C	1,65446	1,65446	0	*N*	1,69441	1,69439	+ 2
D	1,65846	1,65841	+5	*O*	1,69955	1,69952	+ 3
E	1,66354	1,66345	+9	*P*	1,70276	1,70279	− 3
b	1,66446	1,66446	0	*Q*	1,70613	1,70611	+ 2
F	1,66793	1,66789	+4	*R*	1,71155	1,71144	+11
G	1,67620	1,67618	+2				

Die Uebereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung ist, wie man sieht, befriedigend.

Die Formel (3) lässt sich auch in folgender Weise darstellen:

$$n^2 - 1 = \frac{b\lambda^4 + a\lambda^2 + c}{\lambda^2 - \lambda_0^2} = a + b\lambda_0^2 + b\lambda^2 + \frac{(a + b\lambda_0^2)\lambda_0^2 + c}{\lambda^2 - \lambda_0^2},$$

oder, wenn man das kleine Product $b\lambda_0^2$ gegenüber a vernachlässigt:

$$n^2 - 1 = a + b\lambda^2 + \frac{a\lambda_0^2 + c}{\lambda^2 - \lambda_0^2} = a\left(1 + \frac{b}{a}\lambda^2\right) + \frac{a\lambda_0^2 + c}{\lambda^2 - \lambda_0^2}.$$

Da b/a sehr klein ist, kann man auch schreiben:

$$n^2 - 1 = \frac{a}{1 - \frac{b}{a}\lambda^2} + \frac{a\lambda_0^2 + c}{\lambda^2 - \lambda_0^2},$$

oder:

$$n^2 - 1 = \frac{-\frac{a^2}{b}}{\lambda^2 - \frac{a}{b}} + \frac{a\lambda_0^2 + c}{\lambda^2 - \lambda_0^2}.$$

Setzt man nun:

$$A = -\frac{a^2}{b}, \quad B = \frac{a}{b}, \quad C = a\lambda_0^2 + c, \quad D = \lambda_0^2,$$

so ergibt sich:

$$n^2 - 1 = \frac{A}{\lambda^2 - B} + \frac{C}{\lambda^2 - D}. \tag{4}$$

Das ist aber die Form, auf welche Hr. Ketteler neuerdings [1]) sein Dispersionsgesetz zurückgeführt und deren Uebereinstimmung mit der Erfahrung an den Brechungscoëfficienten des ordinären Strahls im Kalkspath nachgewiesen hat. Dieser Nachweis spricht somit ebenso sehr zu Gunsten meiner Theorie, aus welcher diese Formel, wie ich soeben gezeigt habe, ja gleichfalls hervorgeht.

Die Herleitung der Formel (4) aus der Gleichung (3) ist geeignet, über das Wesen der in jener vorkommenden Constanten Aufschluss zu geben.

In der Formel (3) sind a und λ_0^2 stets positiv. Ueber die Vorzeichen dagegen, welche die kleinen Coëfficienten b

1) Ketteler, Wied. Ann. 12. p. 364. 1881.

und c bei der numerischen Berechnung annehmen werden, lässt sich von vornherein nichts aussagen.

Die obigen Relationen zwischen den Constanten der Formeln (3) und (4) zeigen nun, dass A und B immer sehr gross sind, weil sie die kleine Grösse b im Nenner haben. Ihre Vorzeichen sind stets entgegengesetzt und von dem Vorzeichen der Grösse b abhängig. Der absolute Werth des Verhältnisses A/B ist (nahezu) gleich der Grösse a der Formel (3).

Berechnet man z. B. die Constanten der Formel (4) für die extraordinären Brechungscoëfficienten des Kalkspaths unter Zugrundelegung der Strahlen B, E, H, M, so ergibt sich A positiv, B negativ; benutzt man dagegen die Strahlen B, F, H, M, so wird A negativ, B positiv. Die absoluten Werthe von A und B sind in beiden Fällen sehr gross.

Diese Ergebnisse haben, von dem Standpunkte meiner Theorie betrachtet, nichts Auffallendes; sie können einfach dadurch bedingt sein, dass die beobachteten Werthe der Brechungscoëfficienten für E und F nach entgegengesetzten Seiten von dem wahren Werthe abweichen.

Um jene Ergebnisse dagegen mit dem Dispersionsgesetz des Hrn. Ketteler in Einklang zu bringen, müsste man, nach der von ihm selbst angewendeten Interpretationsweise, annehmen, dass, ausser dem beiden Theorien gemeinsamen Absorptionsstreifen mit der Wellenlänge λ_0, im ersteren Falle noch ein Absorptionsstreifen mit der Wellenlänge Null und einer ungeheueren Reibungsconstanten, im zweiten Falle aber ein Absorptionsstreifen mit ungeheuer grosser Wellenlänge und einer Reibungsconstanten $= 0$ vorhanden sei.

Die Formel:

$$n^2 = \alpha\lambda^2 + a + \frac{b}{\lambda^2} + \frac{c}{\lambda^4}, \tag{5}$$

welche Hr. Ketteler aus der Gleichung (4) entwickelt[1]), wurde von mir schon früher[2]) unmittelbar aus der obigen allgemeinen Dispersionsformel (1) abgeleitet.

---

1) Ketteler, Wied. Ann. **12.** p. 369. 1881.
2) Lommel, Wied. Ann. **3.** p. 347. 1878.

Da Hr. Ketteler auch diese Formel numerisch bestätigt findet[1]), so ergibt sich schliesslich aus seinen Rechnungen ebenso wie aus den meinigen, dass das von mir aufgestellte Dispersionsgesetz mit der Erfahrung übereinstimmt.

Erlangen, im April 1881.

XV. *Untersuchungen über die Höhe der Atmosphäre und die Constitution gasförmiger Weltkörper; von A. Ritter in Aachen.*

Elfte Abtheilung.

§ 41. Erweiterte Schwingungstheorie der pulsirenden Gaskugel.

In § 26 wurde zur Erklärung des Lichtwechsels der veränderlichen Sterne versuchsweise die Hypothese aufgestellt: dass dieselben gasförmige Weltkörper sind, deren periodische Helligkeitsänderungen durch die unter den wechselsweise überwiegenden Einflüssen der Gravitation und der inneren Wärme stattfindenden pulsirenden Bewegungen derselben verursacht werden.

Die inzwischen von Winnecke[2]) entdeckte periodische Veränderlichkeit einzelner Nebelflecken liefert anscheinend einen weiteren Beitrag zu den der obigen Hypothese günstigen Argumenten, deren Gewicht sich noch verstärken würde, wenn es sich herausstellen sollte, dass das aus dieser Hypothese abzuleitende Gesetz der Helligkeitsänderung in befriedigender Weise übereinstimmt mit demjenigen Gesetze, welches aus directen Beobachtungen der veränderlichen Sterne sich ergibt. Um für eine solche Prüfung der aufgestellten Hypothese die nöthigen Grundlagen zu gewinnen, wird es erforderlich sein, die in § 25 unter der beschränkenden Voraussetzung einer unendlich kleinen Schwingungsamplitude

1) Ketteler, Wied. Ann. **12.** p. 502. 1881.
2) Winnecke, Astronom. Nachr. **96.** Nr. 2293.

entwickelte Theorie der pulsirenden Gaskugel zu verallgemeinern und durch Ableitung des Schwingungsgesetzes für Amplituden von endlicher Grösse zu vervollständigen.

Für die schwingende Bewegung desjenigen Massentheilchens, welches bei der ursprünglichen Gleichgewichtslage im Abstande ϱ_0 vom Mittelpunkte sich befand, wurde in § 25 die Differentialgleichung gefunden:

$$\frac{d^2\xi}{dt^2} = \mathfrak{g}_0\{(1-\omega)^{-2} + (1-\omega)^{2-3k}\}. \tag{394}$$

In dieser Gleichung bedeutet $\xi = \varrho_0 - \varrho$ die Weglänge, um welche das Massentheilchen während der Zeit t infolge der erhaltenen radialen Anfangsgeschwindigkeit dem Mittelpunkte sich genähert hatte, ferner $\omega = \xi/\varrho_0$ das Verhältniss derselben zum ursprünglichen Abstande und $\mathfrak{g}_0$ die dem Werthe $t = 0$ entsprechende Gravitationsbeschleunigung am ursprünglichen Orte des Massentheilchens.

Wenn man $1 - \omega = \varphi$ und demgemäss $\xi = \varrho_0(1-\varphi)$ setzt, so kann man aus obiger Gleichung, indem man dieselbe auf beiden Seiten mit $2d\varphi$ multiplicirt und alsdann integrirt, die folgende Gleichung ableiten:

$$\frac{\varrho_0}{\mathfrak{g}_0}\left(\frac{d\varphi}{dt}\right)^2 = \frac{2}{\varphi} - \frac{2}{3(k-1)\,\varphi^{3(k-1)}} + \text{Const.} \tag{395}$$

Da im Inneren einer homogenen Kugel die Gravitationsbeschleunigungen sich verhalten wie die Abstände vom Mittelpunkte, so ist die Grösse $\mathfrak{g}_0$ zu berechnen aus der Gleichung:

$$\frac{\mathfrak{g}_0}{N_0 g} = \frac{\varrho_0}{r_0}, \tag{396}$$

in welcher r_0 und $N_0 g$ die dem Werthe $t = 0$ entsprechenden Grössen bedeuten, welche resp. der Halbmesser der ganzen Kugel und die Gravitationsbeschleunigung an der Oberfläche derselben bei der anfänglichen Gleichgewichtslage hatten. Nach Substitution des hieraus für $\mathfrak{g}_0$ zu entnehmenden Werthes erhält man die Gleichung:

$$\frac{r_0}{N_0 g}\left(\frac{d\varphi}{dt}\right)^2 = \frac{2}{\varphi} - \frac{2}{3(k-1)\varphi^{3(k-1)}} + \text{Const.} \tag{397}$$

Für einatomige Gase ist nach der kinetischen Gastheorie $k = \frac{5}{3}$ zu setzen, und für diesen Fall nimmt die obige Gleichung die folgende Form an:

$$\frac{r_0}{N_0 g}\left(\frac{d\varphi}{dt}\right)^2 = \frac{2}{\varphi} - \frac{1}{\varphi^2} + \text{Const.} \tag{398}$$

Mittelst dieser Gleichung, welche zeigt, dass das Aenderungsgesetz der Grösse φ ganz unabhängig von der Grösse ϱ_0 ist, würde man für jeden Werth der veränderlichen Grösse:

$$\varphi = \frac{\varrho}{\varrho_0} = \frac{r}{r_0} \tag{399}$$

den zugehörigen Werth des auf der linken Seite obiger Gleichung stehenden Ausdruckes:

$$\varepsilon = \frac{r_0}{N_0 g}\left(\frac{d\varphi}{dt}\right)^2 \tag{400}$$

berechnen können, sobald der den Werthen $t = 0$ und $\varphi = 1$ entsprechende Anfangswerth $\varepsilon = \varepsilon_0$ für diesen Ausdruck gegeben ist. Die Constante ist nach dieser Bezeichnungsweise gleich $\varepsilon_0 - 1$ zu setzen; folglich wird:

$$\varepsilon = \frac{r_0}{N_0 g}\left(\frac{d\varphi}{dt}\right)^2 = \frac{2}{\varphi} - \frac{1}{\varphi^2} + \varepsilon_0 - 1. \tag{401}$$

Aus dieser Gleichung ergeben sich, jenachdem die Constante ε_0 grösser oder kleiner als eins ist, zwei verschiedene Bewegungsgesetze. Wenn $\varepsilon_0 > 1$ ist, so wird bei unbegrenztem Wachsen der Verhältnisszahl φ die Grösse $d\varphi/dt$ niemals gleich Null werden. In diesem Falle wird also nach der erstmaligen Contraction eine Expansion bis ins Unendliche stattfinden.

Wenn dagegen $\varepsilon_0 < 1$ ist, so wird $d\varphi/dt = 0$ werden, bevor noch $\varphi = \infty$ geworden ist, und da in dem betreffenden Zeitpunkte die Bedingungen des Gleichgewichtes nicht erfüllt sind, so wird in diesem Falle eine Umkehr eintreten, und eine pulsirende Bewegung stattfinden. Indem man $d\varphi/dt = 0$ setzt, erhält man für die Grösse φ eine quadratische Gleichung mit den beiden Wurzeln:

$$\varphi_1 = \frac{1}{1 + \sqrt{\varepsilon_0}}, \tag{402}$$

$$\varphi_2 = \frac{1}{1 - \sqrt{\varepsilon_0}}, \tag{403}$$

welche für die periodischen Aenderungen der Grösse φ die beiden Grenzwerthe darstellen. Aus den letzteren beiden Gleichungen erhält man z. B. die nachfolgenden zusammengehörigen Zahlenwerthe:

$\varepsilon_0 =$	1	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{100}$	0
$\varphi_1 =$	$\frac{1}{2}$	0,536	0,586	$\frac{2}{3}$	$\frac{10}{11}$	1
$\varphi_2 =$	∞	7,46	3,18	2	$\frac{10}{9}$	1

Der gesammte in der Gaskugel enthaltene Energievorrath setzt sich zusammen aus der inneren Wärme U und der lebendigen Kraft L. Da $k = \frac{5}{3}$ gesetzt wurde, so ist nach Gleichung (359) die den Gleichgewichtsbedingungen entsprechende Quantität der inneren Wärme gleich der Hälfte des Potentialwerthes $\mathfrak{A}$ zu setzen; folglich hatte bei dem anfänglichen Gleichgewichtszustande die innere Wärme die Grösse:

(404) $$U_0 = \frac{\mathfrak{A}_0}{2}.$$

Nach § 39 muss eine Ausdehnung bis ins Unendliche immer dann eintreten, wenn der gesammte Energievorrath die Grösse des Potentialwerthes erreicht oder überschreitet. Hiernach entspricht der Werth $\varepsilon_0 = 1$ dem Falle, in welchem der anfänglich vorhandene Energievorrath die Grösse des Potentialwerthes gerade erreichte, oder dem Falle, in welchem die Grösse L_0 ebenfalls gleich $\frac{1}{2}\mathfrak{A}$ war. Der in Gleichung (400) mit ε bezeichnete Ausdruck repräsentirt eine der lebendigen Kraft proportionale Grösse; folglich ist:

(405) $$\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} = \frac{L}{L_0}$$

zu setzen, und da dem Werthe $\varepsilon_0 = 1$ der Werth $L_0 = \frac{1}{2}\mathfrak{A}_0$ entspricht, so ist:

(406) $$\varepsilon = \frac{L}{\frac{1}{2}\mathfrak{A}_0}.$$

Nach Substitution des aus Gleichung (401) für ε zu entnehmenden Ausdruckes erhält man hieraus für L den Werth:

(407) $$L = \frac{\mathfrak{A}_0}{2}\left(\frac{2}{\varphi} - \frac{1}{\varphi^2} + \varepsilon_0 - 1\right).$$

Für $t = 0$ ist $\varphi = 1$ zu setzen; beim Durchgange durch die Gleichgewichtslage hatte also die lebendige Kraft die Grösse:

(408) $$L_0 = \frac{\varepsilon_0 \mathfrak{A}_0}{2}.$$

Der nach Ablauf der Zeit t in der Gaskugel vorhandene Energievorrath ist zu berechnen aus der Gleichung:

(409) $$U + L = U_0 + L_0 + \mathfrak{A} - \mathfrak{A}_0,$$

in welcher $\mathfrak{A} = \mathfrak{A}_0 / \varphi$ zu setzen ist. Wenn man für die Grössen U_0, L_0, L die oben gefundenen Ausdrücke einsetzt, so erhält man hieraus für U den Werth:

(410) $$U = \frac{\mathfrak{A}_0}{2\varphi^2} = \frac{U_0}{\varphi^2}.$$

Aus den beiden Gleichungen (359) und (410) ergeben sich die folgenden Sätze:

Die innere Wärme einer im Gleichgewichtszustande befindlichen Gaskugel ist proportional dem Potentialwerthe, also umgekehrt proportional der ersten Potenz des Halbmessers.

Die innere Wärme der pulsirenden Gaskugel ändert sich dagegen umgekehrt proportional dem Quadrate des Halbmessers.

Eine pulsirende Bewegung findet statt, wenn die Grösse ε_0 kleiner als Eins ist. Um die Pulsationsdauer zu berechnen, hat man der Gleichung (401) zunächst die folgende Form zu geben:

(411) $$dt = \sqrt{\frac{r_0}{N_0 g}} \cdot \frac{\varphi \, d\varphi}{\sqrt{2\varphi - 1 - (1 - \varepsilon_0)\varphi^2}}$$

und alsdann die Integration derselben auszuführen. Wenn mit $\mathfrak{P}$ die ganze Periode bezeichnet wird, so ist $\frac{1}{2}\mathfrak{P}$ die Zeit, in welcher φ von φ_1 bis φ_2 wächst. Hiernach ist die Pulsationsdauer zu berechnen aus der Gleichung:

(412) $$\int_0^{\frac{1}{2}\mathfrak{P}} dt = \sqrt{\frac{r_0}{N_0 g}} \int_{\varphi_1}^{\varphi_2} \frac{\varphi \, d\varphi}{\sqrt{2\varphi - 1 - (1 - \varepsilon_0)\varphi^2}},$$

aus welcher man mit Benutzung der in den Gleichungen (402) und (403) für die Grössen φ_1 und φ_2 gefundenen Ausdrücke den folgenden Werth erhält:

(413) $$\mathfrak{P} = \frac{2\pi}{\sqrt{(1 - \varepsilon_0)^3}} \cdot \sqrt{\frac{r_0}{N_0 g}}.$$

Der Werth $\varepsilon_0 = 0$ entspricht dem Falle einer unendlich kleinen Schwingungsamplitude, und für diesen Fall ergibt sich der Werth:

$$\mathfrak{P}' = 2\pi \sqrt{\frac{r_0}{N_0 g}}. \tag{414}$$

Für das Verhältniss der obigen beiden Schwingungsperioden erhält man hiernach die Gleichung:

$$\frac{\mathfrak{P}}{\mathfrak{P}'} = \frac{1}{\sqrt{(1-\varepsilon_0)^3}}, \tag{415}$$

aus welcher z. B. die nachfolgenden zusammengehörigen Zahlenwerthe sich ergeben:

ε_0 =	1	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{100}$	0
$\frac{\mathfrak{P}}{\mathfrak{P}'}$ =	∞	8	2,83	1,54	1,015	1

Wenn die lebendige Kraft der pulsirenden Bewegung allmählich in Wärme sich umwandelte, und die Gaskugel infolge dessen bei allmählich abnehmender Schwingungsamplitude schliesslich in einer dem Werthe $\varphi = \varphi_3$ entsprechenden neuen Gleichgewichtslage zur Ruhe käme, so würden diesem Endzustande die Werthe $U = U_3 = \frac{1}{2}\mathfrak{A}_3$ und $L = L_3 = 0$ entsprechen. Indem man wieder die Energieänderung der Potentialänderung gleich setzt, erhält man für den Endzustand die Gleichung:

$$U_3 + L_3 = U_0 + L_0 + \mathfrak{A}_3 - \mathfrak{A}_0. \tag{416}$$

Hierin ist $\mathfrak{A}_3 = \mathfrak{A}_0/\varphi_3$ zu setzen, und wenn man für die übrigen Grössen die oben gefundenen Ausdrücke einsetzt, so erhält man für φ_3 den Werth:

$$\varphi_3 = \frac{1}{1-\varepsilon_0}. \tag{417}$$

Denkt man sich die Gaskugel um diese neue Gleichgewichtslage Schwingungen von unendlich kleiner Amplitude ausführend, so würde für die Dauer einer Doppelschwingung aus Gleichung (414) der Werth sich ergeben:

$$\mathfrak{P}'' = 2\pi \sqrt{\frac{r_3}{N_3 g}}. \tag{418}$$

Hierin ist $r_3 = \varphi_3 r_0 = r_0/(1-\varepsilon_0)$ und $N_3 = N/\varphi_3^2 = N_0(1-\varepsilon_0)^2$ zu setzen. Nach Substitution dieser Werthe erhält man die Gleichung:

$$(419) \qquad \mathfrak{P}'' = \frac{2\pi}{\sqrt{(1-\varepsilon_0)^3}} \sqrt{\frac{r_0}{N_0 g}}.$$

Diese Gleichung, welche zeigt, dass $\mathfrak{P}'' = \mathfrak{P}$ ist, enthält das folgende Gesetz:

Während die lebendige Kraft der pulsirenden Bewegung allmählich in Wärme sich umwandelt, und infolge dessen die Schwingungs**amplitude** allmählich bis auf Null abnimmt, bleibt die Schwingungs**dauer** unverändert.

In § 26 wurde die nur annäherungsweise richtige Annahme gemacht, dass die Schwingungsdauer auch bei endlicher Schwingungsamplitude unabhängig ist von der Grösse der letzteren, und aus dieser Annahme wurde gefolgert, dass die Schwingungsdauer zunehmen müsse, wenn die lebendige Kraft der schwingenden Bewegung allmählich in Wärme sich umwandelt. Der obige, als Resultat einer genaueren Untersuchung gefundene Satz zeigt, dass jene Folgerung eine unrichtige ist, weil die derselben zu grunde liegende Voraussetzung eine unrichtige war.

§ 42. Lichtcurve der veränderlichen Sterne.

Aus grosser Entfernung betrachtet, würde die pulsirende Gaskugel als leuchtender Punkt von veränderlicher Helligkeit erscheinen, also den Anblick eines veränderlichen Sternes darbieten. Da die mittlere absolute Temperatur der Gaskugel proportional der inneren Wärme sich ändert, so würde das Gesetz der Helligkeitsänderung des leuchtenden Punktes aus den Gleichungen des vorigen Paragraphen abgeleitet werden können, wenn das Gesetz bekannt wäre, nach welchem die Intensität der Wärme- und Lichtstrahlung mit der Temperatur sich ändert. Wenn man nach Stefan[1]) annimmt, dass die Strahlungsintensitäten annäherungsweise sich verhalten wie die vierten Potenzen der absoluten Temperaturen, so erhält man — unter Berücksichtigung des Umstandes, dass bei unverändert bleibender Temperatur die Helligkeit dem Quadrate des Halbmessers proportional

1) Stefan, Wien. Ber. Februar u. März. 1879.

sich ändern würde, für das Verhältniss der Helligkeiten die Gleichung:

$$\frac{\mathfrak{H}}{\mathfrak{H}_0} = \varphi^2 \left(\frac{U}{U_0}\right)^4, \tag{420}$$

welche nach Substitution des in Gleichung (410) für U gefundenen Werthes die folgende Form annimmt:

$$\frac{\mathfrak{H}}{\mathfrak{H}_0} = \left(\frac{1}{\varphi}\right)^6. \tag{421}$$

Da die Volumina wie die dritten Potenzen der Halbmesser sich verhalten, so würde aus der obigen Hypothese das folgende Gesetz sich ergeben:

Die Helligkeit eines veränderlichen Sternes ändert sich dem umgekehrten **Quadrate** des Volumens proportional.

Mit Benutzung der in den Gleichungen (402) und (403) für die Grössen φ_1 und φ_2 gefundenen Ausdrücke erhält man hiernach für das Verhältniss der grössten zur kleinsten Helligkeit die Gleichung:

$$\frac{\mathfrak{H}_1}{\mathfrak{H}_2} = \left(\frac{1 + \sqrt{\varepsilon_0}}{1 - \sqrt{\varepsilon_0}}\right)^6, \tag{422}$$

aus welcher z. B. für $\varepsilon_0 = \frac{1}{4}$ der Werth $\mathfrak{H}_1 / \mathfrak{H}_2 = 729$ sich ergeben würde.

Wenn mit r' der Erdhalbmesser, mit γ' die mittlere Dichtigkeit der Erde und mit γ_0 die Dichtigkeit bezeichnet wird, welche die Gaskugel beim Durchgange durch die Gleichgewichtslage hatte, so ist:

$$N_0 = \frac{\gamma_0}{\gamma'} \cdot \frac{r_0}{r'} \tag{423}$$

zu setzen, und die Gleichung (413) nimmt nach Substitution dieses Werthes die folgende Form an:

$$\mathfrak{P} = \frac{2\pi}{\sqrt{(1-\varepsilon_0)^3}} \sqrt{\frac{r'}{g} \cdot \frac{\gamma'}{\gamma_0}}. \tag{424}$$

Die beiden Gleichungen (422) und (424) kann man benutzen, um aus den beobachteten Werthen der Grössen $\mathfrak{H}_1 / \mathfrak{H}_2$ und $\mathfrak{P}$ die Dichtigkeit γ_0 zu berechnen. Wenn z. B. die Werthe $\mathfrak{H}_1 / \mathfrak{H}_2 = 729$ und $\mathfrak{P} = 10$ Tage $= 864\,000$ Secunden gegeben sind, so erhält man zunächst aus Gleichung (422)

den Werth $\varepsilon_0 = \frac{1}{4}$ und hiernach aus Gleichung (424), indem man $r' = 6\,370\,000$ m, $g = 9{,}8$ m und $\gamma' = 5\,600$ kg setzt, den Werth $\gamma_0 = 0{,}456$ kg.

Wenn man in Gleichung (401) für die Constante $r_0/N_0 g$ den aus Gleichung (413) zu entnehmenden Werth einsetzt, so kann man derselben die folgende Form geben:

$$\frac{d\varphi}{dt} = \pm \frac{2\pi\sqrt{\varepsilon}}{\mathfrak{P}\sqrt{(1-\varepsilon_0)^3}}. \tag{425}$$

Das Verhältniss der Helligkeit $\mathfrak{H}$ zum Helligkeitsminimum hat nach Gleichung (421) die Grösse:

$$\mathfrak{h} = \frac{\mathfrak{H}}{\mathfrak{H}_2} = \left(\frac{\varphi_2}{\varphi}\right)^6, \tag{426}$$

und für den nach t genommenen Differentialquotienten dieser Grösse erhält man mit Benutzung des oben für $d\varphi/dt$ gefundenen Ausdruckes die Gleichung:

$$\frac{d\mathfrak{h}}{dt} = \pm \frac{12\pi\,\varphi_2^{\,6}}{\mathfrak{P}\sqrt{(1-\varepsilon_0)^3}} \cdot \frac{\sqrt{\varepsilon}}{\varphi^7}, \tag{427}$$

aus welcher man für jeden gegebenen Werth von φ den zugehörigen Werth von $d\mathfrak{h}/dt$ berechnen kann, indem man für die Grösse ε die aus Gleichung (401) zu entnehmende Function von φ einsetzt.

Für die Zeit, in welcher die Helligkeit von $\mathfrak{H}_1$ bis $\mathfrak{H}$ abnimmt, findet man aus Gleichung (411) nach Substitution des für den Factor $\sqrt{r_0/N_0 g}$ aus Gleichung (413) zu entnehmenden Werthes den folgenden Ausdruck:

$$t = \frac{\mathfrak{P}\sqrt{(1-\varepsilon_0)^3}}{2\pi} \int_{\varphi_1}^{\varphi} \frac{\varphi\, d\varphi}{\sqrt{2\varphi - 1 - (1-\varepsilon_0)\,\varphi^2}}, \tag{428}$$

und wenn man mit Benutzung des in Gleichung (402) für φ_1 gefundenen Werthes die Integration ausführt, so erhält man die Gleichung:

$$t = \frac{\mathfrak{P}}{2\pi}\left\{\frac{\pi}{2} + \arcsin\left[\frac{(1-\varepsilon_0)\,\varphi - 1}{\sqrt{\varepsilon_0}}\right] - (1-\varepsilon_0)\sqrt{\frac{2\varphi-1}{1-\varepsilon_0} - \varphi^2}\right\}. \tag{429}$$

Die oben gefundenen Gleichungen würde man benutzen können, um das Gesetz, nach welchem das Helligkeitsverhältniss $\mathfrak{h}$ mit der Zeit t sich ändert, durch eine Curve

geometrisch darzustellen. Wenn z. B. wieder $\varepsilon_0 = \frac{1}{4}$ und $\mathfrak{P} = 864\,000$ Sec. gesetzt wird, so ergeben sich die nachfolgenden zusammengehörigen Zahlenwerthe:

φ	=	$\frac{2}{3}$	$\frac{5}{8}$	1	$\frac{3}{2}$	2
$\pm 10^9 \frac{d\varphi}{dt}$	=	0	5136	5605	4178	0
$\mathfrak{h}$	=	729	191,2	64	5,62	1
$\pm 10^6 \frac{d\mathfrak{h}}{dt}$	=	0	7068	2152	93,9	0
$\frac{t}{\frac{1}{2}\mathfrak{P}}$	=	0	0,077	0,1955	0,426	1

Um denjenigen Werth $\varphi = \varphi'$ zu finden, für welchen die Geschwindigkeit der Helligkeitsänderung ihren Maximalwerth erreicht, hat man den zweiten Differentialquotienten $\mathfrak{H}$, nach t genommen, gleich Null zu setzen, und nach Gleichung (421) erhält man mit Benutzung des aus Gleichung (401) für $d\varphi/dt$ zu entnehmenden Ausdruckes den Werth:

$$\varphi' = \frac{15 - \sqrt{1 + 224 \cdot \varepsilon_0}}{14\,(1 - \varepsilon_0)}. \tag{430}$$

Das Verhältniss der grössten Helligkeit zu der dem Werthe $\varphi = \varphi'$ entsprechenden Helligkeit $\mathfrak{H} = \mathfrak{H}'$ hat nach Gleichung (421) die Grösse:

$$\frac{\mathfrak{H}_1}{\mathfrak{H}'} = \left(\frac{\varphi'}{\varphi_1}\right)^6. \tag{431}$$

Wenn man hierin für die Grössen φ_1 und φ' die gefundenen Werthe einsetzt, so kann man dieser Gleichung auch die folgende Form geben:

$$\frac{\mathfrak{H}_1}{\mathfrak{H}'} = \left[\frac{15 - \sqrt{1 + 224 \cdot \varepsilon_0}}{14\,(1 - \sqrt{\varepsilon_0})}\right]^6. \tag{432}$$

Aus den obigen Gleichungen erhält man z. B. die nachfolgenden zusammengehörigen Zahlenwerthe:

ε_0	=	0	$\frac{1}{100}$	$\frac{1}{4}$	1	∞
φ_1	=	1	$\frac{10}{11}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{2}$	0
φ'	=	1	0,9524	0,7095	$\frac{8}{15}$	0
$\frac{\mathfrak{H}_1}{\mathfrak{H}'}$	=	1	1,322	1,453	1,473	1,493

Da eine pulsirende Bewegung nur dann stattfinden kann, wenn die Constante ε_0 kleiner ist als eins, so würde in Be-

zug auf die neu aufleuchtenden und später allmählich wieder verschwindenden „temporären“ Sterne aus den hier aufgestellten Hypothesen der folgende Satz sich ergeben:

Das Wiedererscheinen des Sternes ist nur dann zu erwarten, wenn das Helligkeitsmaximum weniger als das 1,473-fache betrug von derjenigen Helligkeit, welche der Stern zur Zeit der stärksten Lichtabnahme besass.

Da jedoch die für das Helligkeitsverhältniss $\mathfrak{H}_1 / \mathfrak{H}'$ gefundenen numerischen Werthe aus dem willkürlich angenommenen Zahlenwerthe $k = \frac{5}{3}$ abgeleitet wurden, und die aufgestellten Hypothesen überhaupt nicht als hinreichend begründet zu erachten sind, so wird man dem obigen Satze vorerst nur eine theoretische Bedeutung beilegen dürfen.

Gegen die allerdings willkürliche Annahme einer gleichförmigen Massenvertheilung könnten ebenfalls Einwände erhoben werden. Wenn man indessen bedenkt, dass es sich hier nicht um statische, sondern um dynamische Zustände handelt, und dass die Annahme eines jeden anderen Gesetzes der Massenvertheilung ebenfalls als eine willkürliche angesehen werden müsste, so wird man diesen Einwänden kein grosses Gewicht zuerkennen, insofern als Ausgangspunkt für einen ersten vorläufigen Erklärungsversuch die Annahme der gleichförmigen Massenvertheilung den Vorzug zu verdienen scheint.

Die Annahme einer ungleichförmigen Massenvertheilung würde zu dem Ergebnisse führen, dass neben der pulsirenden Bewegung der ganzen Gaskugel noch Wellenbewegungen im Inneren derselben stattfinden. Infolge dessen können secundäre Maxima und Minima sich bilden, wie solche bei einzelnen veränderlichen Sternen in der That schon beobachtet worden sind.

Auch das etwaige Vorhandensein einer rotirenden Bewegung könnte auf das Gesetz der Helligkeitsänderung einen störenden Einfluss ausüben, insofern bei der Contraction einer rotirenden Gasmasse ein Theil der Gravitationsarbeit, welcher anderenfalls in Wärme umgewandelt worden wäre, statt dessen dazu verwendet wird, die lebendige Kraft

der rotirenden Bewegung zu vergrössern. Wenn also directe Beobachtungen der veränderlichen Sterne zu Resultaten führen sollten, welchen von den hier gefundenen abweichen, so würde immer noch Raum bleiben für die Hoffnung, dass bei weiterer Ausbildung der hier aufgestellten Theorie es gelingen werde, für diese Abweichungen ebenfalls eine genügende Erklärung zu finden.

§ 43. Expansionsgesetz der **centrifugalen** kosmischen Gebilde.

Als Anfangszustand wurde bei den Untersuchungen der vorigen Paragraphen derjenige Zustand gewählt, in welchem die Gaskugel sich befand, als ihr Halbmesser gleich r_0 war, und ihre innere Wärme die den Gleichgewichtsbedingungen entsprechende Grösse $U_0 = \frac{1}{2}\mathfrak{N}_0$ hatte. Wenn man statt dessen als Anfangszustand denjenigen Zustand wählt, in welchem die Gaskugel sich befand, als ihr Halbmesser den kleinsten Werth $r_1 = \varphi_1 r_0$ erreichte, so ergibt sich aus den Gleichungen (410) und (402) für die innere Wärme, welche bei diesem neugewählten Anfangszustande in der Gaskugel enthalten war, der Werth:

$$U_1 = \frac{U_0}{\varphi_1^2} = \mathfrak{N}_1 \frac{(1 + \sqrt{\varepsilon_0})}{2}. \tag{433}$$

Das Verhältniss der inneren Wärme zu dem Potentialwerthe hatte demnach bei diesem Anfangszustande die Grösse:

$$\mu = \frac{U_1}{\mathfrak{N}_1} = \frac{1 + \sqrt{\varepsilon_0}}{2}. \tag{434}$$

Wenn man nunmehr das Verhältniss $r / r_1 = \varphi / \varphi_1$ mit ψ bezeichnet, so kann man der allgemeinen Differentialgleichung (401), indem man zugleich $N_0 = \varphi_1^2 N_1$ setzt und die Constante ε_0 durch die Constante μ ausdrückt, die folgende Form geben:

$$\frac{r_1}{2 N_1 g}\left(\frac{d\psi}{dt}\right)^2 = \frac{1}{\psi} - \frac{\mu}{\psi^2} + \mu - 1. \tag{435}$$

Die Geschwindigkeit eines an der Oberfläche befindlichen Massentheilchens hat nach dieser Gleichung die Grösse:

$$u = r_1 \frac{d\psi}{dt} = \sqrt{2 N_1 g r_1}\sqrt{\frac{1}{\psi} - \frac{\mu}{\psi^2} + \mu - 1}, \tag{436}$$

und diese Geschwindigkeit nähert sich bei unbegrenztem Wachsen des Halbmessers asymptotisch dem festen Grenzwerthe:

$$u' = \sqrt{2 N_1 g r_1 (\mu - 1)}. \tag{437}$$

Aus den obigen Gleichungen folgt, dass die lebendige Kraft der Expansionsbewegung für $\psi = \infty$ den Werth Null annehmen würde, wenn die Constante $\mu = 1$ wäre, dagegen einen positiven Werth, wenn die Constante $\mu > 1$ ist. Im letzteren Falle werden die vom Mittelpunkte allmählich immer weiter sich entfernenden Massentheilchen der Gaskugel diejenigen Entfernungen, bei welchen die Gravitationskräfte aufhören, ihre Geschwindigkeiten merklich zu beeinflussen, nicht nur erreichen, sondern noch mit gewissen Restgeschwindigkeiten überschreiten und, dem Gesetze der Trägheit folgend, mit diesen Restgeschwindigkeiten nachher gleichförmig ihre Bewegungen bis ins Unendliche fortsetzen.

Die nach Ablauf der Zeit t in der Gaskugel noch vorhandene innere Wärme hat nach Gleichung (410) die Grösse:

$$U = \frac{U_1}{\psi^2} = \frac{\mu \mathfrak{A}_1}{\psi^2}, \tag{438}$$

und für den gesammten zu dieser Zeit in der Gaskugel noch enthaltenen Energievorrath erhält man (in Berücksichtigung des Umstandes, dass dem neugewählten Anfangszustande der Werth $L = 0$ entsprach) die Gleichung:

$$U + L = U_1 + 0 - (\mathfrak{A}_1 - \mathfrak{A}), \tag{439}$$

aus welcher für das Verhältniss der lebendigen Kraft zu dem Anfangswerthe des Potentials der folgende Werth sich ergibt:

$$\lambda = \frac{L}{\mathfrak{A}_1} = \frac{1}{\psi} - \frac{\mu}{\psi^2} + \mu - 1. \tag{440}$$

Hieraus folgt, dass der in Gleichung (435) auf der linken Seite stehende Ausdruck das Verhältniss der lebendigen Kraft zu dem Anfangswerthe des Potentials darstellt.

Für den ersten und zweiten Differentialquotienten der Grösse λ erhält man aus obiger Gleichung resp. die Werthe:

$$\frac{d\lambda}{dt} = \frac{2\mu - \psi}{\psi^3}, \tag{441}$$

$$\frac{d^2\lambda}{dt^2} = \frac{2(\psi - 3\mu)}{\psi^4}. \tag{442}$$

Aus der vorletzten Gleichung ergibt sich, dass die Expansionsbewegung eine beschleunigte ist, solange $\psi < 2\mu$ ist, und dass dem Werthe $\psi = 2\mu$ das Maximum der lebendigen Kraft entspricht. Beim Ueberschreiten dieses Zustandes beginnt die Verzögerung, und die letztere Gleichung zeigt, dass dem Werthe $\psi = 3\mu$ das Maximum der Verzögerung entspricht. Die Verzögerung nimmt dann allmählich bis auf Null ab, während ψ bis ins Unendliche zunimmt, und nach Gleichung (440) nähert sich die lebendige Kraft L asymptotisch dem festen Grenzwerthe:

$$L' = (\mu - 1)\,\mathfrak{A}_1. \tag{443}$$

Für die Zeit t, in welcher der Halbmesser der Gaskugel von r_1 bis r zunimmt, ergibt sich aus Gleichung (435) der Werth:

$$t = \sqrt{\frac{r_1}{2 N_1 g}} \int_1^{\psi} \frac{\psi\, d\psi}{\sqrt{(\mu - 1)\psi^2 + \psi - \mu}}. \tag{444}$$

Durch Ausführung der Integration erhält man unter der Voraussetzung, dass $\mu > 1$ ist, für t die Gleichung:

$$t = \sqrt{\frac{r_1}{2 N_1 g\,(\mu - 1)^3}} \left\{ \alpha - \tfrac{1}{2} \lg \left[\frac{1 + 2\psi(\mu - 1) + 2\alpha}{2\mu - 1} \right] \right\}, \tag{445}$$

in welcher abkürzungsweise mit dem Buchstaben α der folgende Wurzelausdruck bezeichnet ist:

$$\alpha = \sqrt{(\mu - 1)\left[(\mu - 1)\psi^2 + \psi - \mu\right]}. \tag{446}$$

Für eine Gaskugel, deren Masse gleich der Sonnenmasse ist, und deren Halbmesser anfangs die hundertfache Grösse des Sonnenhalbmessers hatte, würde $r_1 = 68800$ Millionen Meter und $N_1 = 0{,}00274$ (oder $N_1 g = 0{,}0269$ m) zu setzen sein. Wenn bei diesem Anfangszustande die innere Wärme doppelt so gross war als der Potentialwerth, so ist die Constante $\mu = 2$ zu setzen, und nach Gleichung (437) wird für diesen Fall: $u' = 60840$ m $= 8{,}2$ Meilen.

In § 39 wurde die „Potentialgeschwindigkeit" einer Kugel definirt als diejenige Geschwindigkeit, welche jedes Massentheilchen derselben annehmen würde, wenn die ganze Potentialarbeit in lebendige Kraft umgewandelt, und diese lebendige Kraft gleichförmig auf die ganze Masse vertheilt

würde. Das Wärmeäquivalent der lebendigen Kraft, welche jedes Massenkilogramm in diesem Falle besitzen würde, soll abkürzungsweise die Potentialwärme der Kugel genannt werden.

Für eine homogene Kugel von der Grösse und Masse der Sonne ergab sich in § 39 eine Potentialgeschwindigkeit von 63,5 Meilen pro Secunde, und die entsprechende Potentialwärme beträgt 26 700 000 Wärmeeinheiten. Bei hundertfacher linearer Vergrösserung würde die Potentialgeschwindigkeit bis auf 6,35 Meilen und die Potentialwärme bis auf 267 000 Wärmeeinheiten abnehmen. Da bei dem oben als Beispiel gewählten Falle für die in Meterkilogrammen ausgedrückte innere Wärme das Doppelte der Potentialarbeit als Anfangswerth angenommen wurde, so hatte die in jedem Massenkilogramme enthaltene Wärmequantität anfangs die Grösse $W_1 = 534\,000$ Wärmeeinheiten, und während der Zeit t verminderte sich diese Wärmequantität nach Gleichung (438) bis auf die Grösse:

$$W = \frac{W_1}{\psi^2} = \frac{534\,000}{\psi^2}. \tag{447}$$

Aus den obigen Gleichungen ergeben sich für den hier als Beispiel gewählten Fall die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Zahlenwerthe:

ψ =	1	2	3	4	5	10	1000
$\frac{t}{86\,400}$ =	0	19,0	31,6	44,0	56,3	119	13048
W =	534 000	133 500	59 333	33 375	21 360	5340	0,534
$\frac{u}{7420}$ =	0	8,2	8,64	8,69	8,68	8,53	8,2

Wenn man sich den Anfangszustand dadurch herbeigeführt denkt, dass zwei gleiche homogene Kugeln aus unendlichen Entfernungen einander sich näherten und zu einer Kugel von derselben Dichtigkeit sich vereinigten, so würde nach § 38 die den interstellaren Anfangsgeschwindigkeiten entsprechende lebendige Kraft L_0 zu berechnen sein aus der Gleichung:

$$L_0 + 0{,}37\,\mathfrak{A}_1 = u\,\mathfrak{A}_1, \tag{448}$$

vorausgesetzt, dass die beiden Kugeln beim Zusammentreffen gar keine innere Wärme mitbrachten. Für die erforderlichen interstellaren Anfangsgeschwindigkeiten ergibt sich hiernach der Werth:

(449) $$u_0 = 6{,}35\sqrt{2 - 0{,}37} = 8{,}1 \text{ Meilen.}$$

Die in einem Massenkilogramm der neu entstandenen Kugel durchschnittlich enthaltene Wärmequantität würde nach obiger Tabelle während der ersten vier Monate von 534 000 bis auf 5340 Wärmeeinheiten abnehmen, und nach den Hypothesen des vorigen Paragraphen würde die Lichtstärke während dieser Zeit bis auf ein Milliontel der anfänglichen Lichtstärke sich vermindern.

§ 44. Hypothesen über die Constitution der Nebelflecke.

Für eine Gaskugel, deren Masse so gross ist wie die Sonnenmasse, und deren Halbmesser anfangs die millionfache Grösse des Sonnenhalbmessers hatte, würde $r_1 = 688$ Billionen Meter und $N_1 = 27{,}4 \,.\, 10^{-12}$ zu setzen sein. Wenn zugleich die Constante $\mu = 10\,000$ gesetzt wird, so ergeben sich auf dieselbe Weise, wie beim vorigen Beispiele, die Werthe:

$u' = 8{,}2$ Meilen, $W_1 = 267\,000$ W.-E., $u_0 = 6{,}35$ Meilen.

Für diesen Fall würde man aus den Gleichungen des vorigen Paragraphen die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Zahlenwerthe erhalten:

ψ	=	1	2	3	4	5	10	100
$\frac{t}{365\,.\,86\,400}$	=	0	621	1014	1389	1757	3568	35 860
W	=	267 000	66 750	29 667	16 688	10 680	2670	26,7
$\frac{u}{7420}$	=	0	7,10	7,73	7,94	8,04	8,16	8,2

Diese Tabelle zeigt, dass die in einem Massenkilogramme durchschnittlich enthaltene Wärmequantität, welche anfangs 267 000 Wärmeeinheiten betrug, im Verlaufe von 3568 Jahren bis auf 2670 Wärmeeinheiten, und im Verlaufe von 35 860 Jahren bis auf 26,7 Wärmeeinheiten abnahm.

Die dem Anfangszustande entsprechende Potentialwärme war gleich dem zehntausendsten Theile von 267 000 Wärme-

einheiten, betrug also 26,7 Wärmeeinheiten; d. h. die beim Uebergange aus dem unendlich grossen in das gegebene Anfangsvolumen verrichtete Gravitationsarbeit würde nicht mehr als 26,7 Wärmeeinheiten pro Kilogramm erzeugt haben, also eine Wärmequantität, welche zum Hervorbringen des Glühens bei weitem nicht ausreichen würde, insofern dieser Wärmequantität z. B. die Temperatur $T = 158°$ (oder $-115°$ C.) entsprechen würde, wenn die Kugel aus atmosphärischer Luft bestände und die Temperatur $T = 11°$ (oder $-262°$ C.), wenn die Kugel aus Wasserstoff bestände.

Die Potentialwärme wächst unter sonst gleichen Umständen proportional der Massengrösse. Zur Erklärung des Entstehens einer Potentialwärme von 267 000 Wärmeeinheiten würde also im vorliegenden Falle die Annahme einer zehntausendfach vergrösserten Masse erforderlich gewesen sein.

Als Anfangsvolumen wurde bei dem hier als Beispiel gewählten Falle ein Kugelraum angenommen, dessen Halbmesser etwa 93 000 Millionen Meilen beträgt. Dass leuchtende Nebelmassen von beträchtlich grösserer Ausdehnung wirklich existiren, ist als in hohem Grade wahrscheinlich zu betrachten. Man würde also, um bei so grossem Volumen die Entstehung der zum Leuchten erforderlichen Wärmequantität durch die Hypothese des einfachen Verdichtungsprocesses zu erklären, gezwungen sein, eine ausserordentlich grosse Masse dieser Nebelflecken anzunehmen.

Die wirklichen Massengrössen der Nebelflecken sind noch unbekannt, und gegen die Annahme einer Massengrösse, welche das hundertfache oder tausendfache der Sonnenmasse beträgt, scheint allerdings zur Zeit kein wesentlicher Einwand erhoben werden zu können. Jedoch ist zu berücksichtigen, dass die Volumengrössen ebenfalls noch unbekannt sind. Wenn also aus künftigen Beobachtungen sich ergeben sollte, dass einzelne dieser Nebelflecken eine Ausdehnung von vielen Billionen Meilen besitzen, so könnten der Hypothese des einfachen Verdichtungsprocesses möglicherweise Schwierigkeiten sich entgegenstellen, insofern dieselbe in Betreff der Massengrössen vielleicht zu Annahmen führen

würde, welche aus anderen Gründen als unwahrscheinlich betrachtet werden müssten.

Diese Schwierigkeiten kann man umgehen, indem man — anstatt die Wärmeerzeugung einem Verdichtungsprocesse zuzuschreiben — die Hypothese aufstellt, dass die zum Hervorbringen des Leuchtens erforderliche Wärmequantität durch den Zusammenstoss weit ausgedehnter kosmischer Wolken erzeugt wurde, welche beim Beginne ihrer gegenseitigen Annäherung bereits gewisse interstellare Anfangsgeschwindigkeiten besassen. Bei dem oben als Beispiel gewählten Falle würde zur Erklärung des Entstehens einer Wärmequantität, welche das zehntausendfache der Potentialwärme beträgt, die Annahme einer interstellaren Anfangsgeschwindigkeit von 6,35 Meilen pro Secunde schon ausreichen — also einer Geschwindigkeitsgrösse, deren Entstehung nach § 37 sehr wohl aus dem Newton'schen Gesetze sich erklären lässt.

Der letzteren, anscheinend einfacheren Hypothese, würde man gezwungen sein, den Vorzug zu geben, wenn es demnächst gelingen sollte, auf irgend eine Weise (vielleicht auf spectroskopischem Wege) das Vorhandensein einer Expansionsbewegung zu constatiren. Aus dieser Hypothese würden die folgenden Sätze sich ergeben:

Die weit ausgedehnten, mehr oder weniger unregelmässig begrenzt erscheinenden Nebelflecken sind Gasmassen, welche eine sehr geringe Dichtigkeit und einen sehr grossen Ueberschuss von innerer Wärme besitzen.

Die Masse derselben befindet sich daher in einem Zustande, welcher nicht als ein statischer, sondern als ein dynamischer Zustand aufzufassen ist, insofern die überschüssige innere Wärme ein stetiges Wachsen des Volumens bedingt.

Die Expansionsbewegung bedingt eine stetige Abnahme der inneren Wärme. Die Lichtstärke muss daher allmählich bis zum völligen Verschwinden abnehmen, wenn auch erst im Laufe von Jahrtausenden.

XVI. *Ueber die absolute Grösse der Gasmolecüle; von E. Dorn in Breslau.*

Bezeichnet für ein Gas σ den Durchmesser der Molecularsphäre (gleich der kürzesten Entfernung, bis zu der sich die Centra zweier Molecüle nähern können), υ denjenigen Bruchtheil der Volumeneinheit, welcher von den Molecularsphären der darin enthaltenen Gasmolecüle eingenommen wird, endlich L die moleculare Weglänge, so liefert die kinetische Gastheorie die Formel[1]):

$$\sigma = 6\sqrt{2}\,\upsilon L. \tag{1}$$

Da sich die moleculare Weglänge aus dem Reibungscoëfficienten mit hinreichender Sicherheit berechnen lässt, so wird man σ finden können, wenn die Ermittelung von υ gelingt.

Eine obere Grenze dieser Grösse gewinnt Hr. Loschmidt für coërcible Gase in dem „Verdichtungscoëfficienten", womit er den Quotienten der Dichtigkeiten im flüssigen und gasförmigen Zustande bezeichnet, während Hr. van der Waals einen der Wirklichkeit wahrscheinlich näher kommenden Werth aus den Abweichungen vom Boyle-Charles'schen Gesetze herleitet.

Im Folgenden will ich einen dritten Versuch durchführen, der auf einer Benutzung der Dielectricitätsconstante der Gase beruht.

Bekanntlich hat zuerst Mossotti die Eigenschaften der Dielectrica aus der Annahme erklärt, dass dieselben aus einer nichtleitenden Materie bestehen, in welche kleine leitende Körperchen eingebettet sind.

Setzt man voraus, dass diese Körperchen vollkommene Leiter von kugelförmiger Gestalt sind, und bezeichnet mit g den von ihnen erfüllten Bruchtheil des ganzen Volumens des Dielectricums, so erhält man für die Dielectricitätsconstante K den Werth[2]):

1) O. E. Meyer, Kinetische Theorie der Gase. p. 224. S. daselbst auch die einschlägige Literatur.

2) S. u. a. Clausius, Mech. Wärmetheorie. 2. Aufl. **2.** p. 94.

$$K = \frac{1 + 2g}{1 - g}, \tag{2a}$$

woraus umgekehrt folgt:

$$g = \frac{K - 1}{K + 2}. \tag{2b}$$

Stellt man sich zunächst ganz auf den Boden der Mossotti'schen Theorie, so ist klar, dass bei einem Gase die leitenden Körperchen nur die Molecüle desselben sein können. Die Annahme, dass dieselben Kugeln seien, wird kaum Bedenken erregen, da dieselbe ja bei allen Rechnungen der kinetischen Gastheorie gemacht wird, hingegen ist das Verhältniss der Grössen $\mathfrak{v}$ und g noch näher zu erörtern.

Die electrische Vertheilung, welche nach der Mossotti'schen Theorie der Grund der dielectrischen Erscheinungen ist, kann ihren Sitz entweder auf dem Molecül selbst oder auf der dasselbe möglichenfalls umgebenden Aetherhülle haben, und andererseits können die Stösse der Molecüle gegeneinander so stattfinden, dass dabei entweder sie selbst oder ihre Aetherhüllen sich wirklich berühren, oder dass endlich ein directer Contact gar nicht eintritt. Sieht man von dem unwahrscheinlichen Falle ab, dass die Gebiete der electrischen Vorgänge in zwei Molecülen ineinander eindringen — was beiläufig nur für Aetherhüllen möglich wäre — so wird $g \leqq \mathfrak{v}$ sein. Sollte etwa die Leitungsfähigkeit der Gasmolecüle keine vollkommene sein, so würde die Dielectricitätsconstante hierdurch herabgesetzt werden, und der aus (2b) gefolgerte Werth von g zu klein ausfallen, sodass dieser jedenfalls höchstens $= \mathfrak{v}$ werden kann.

Jede andere Hypothese über die Natur der Dielectrica muss zu demselben Resultate führen, da man ein Gas als Gemisch zweier Dielectrica auffassen kann, nämlich des Vacuums, für welches $K = 1$, und der Molecüle, für welche K einen grösseren Werth besitzt. Das Maximum des letzteren ist ∞ und tritt für vollkommen leitende Molecüle ein, sodass man dann wieder auf die Mossotti'sche Theorie zurückkommt; im Falle einer zwischen 1 und ∞ liegenden Dielectricitätsconstante der Molecüle erhält man augenscheinlich aus (2b) einen zu kleinen Werth von g.

Jedenfals wird man also wenigstens eine untere Grenze für den Durchmesser der Molecularsphäre gewinnen, wenn man in (1) statt v das aus (2b) berechnete g einführt.

Das Resultat dieser Operation enthält die etwas weiter unten folgende Tabelle.

Die moleculare Weglänge einer Reihe von Gasen gibt Hr. O. E. Meyer[1]) für einen Druck von 760 mm und eine Temperatur von 20° C. Ich habe diese Werthe auf 0° reducirt mit Benutzung der Formel[2]):

$$L_\vartheta = L_0 (1 + \alpha\vartheta)^q,$$

$$(\alpha = 0{,}003\,665, \quad \vartheta \text{ Temperatur}),$$

indem ich für die nicht (oder schwer) condensirbaren Gase (H, CO, CH_4) $q = \frac{1}{4}$, für die leicht condensirbaren (CO_2, N_2O, C_2H_4, SO_2) $q = \frac{1}{2}$ setzte.

Die Werthe der Dielectricitätsconstante entnehme ich einer Arbeit von Hrn. Boltzmann[3]), wo dieselben schon für 760 mm und 0° gegeben sind. Ich halte diese für sicherer, als die von Ayrton und Perry gefundenen[4]). und benutze von letzteren nur die Zahl für schweflige Säure. über welche Hr. Boltzmann keine Beobachtungen mittheilt.

Gas	Formel	$10^4 L$ mm	K	$10^4 g(v)$	$10^7 \sigma$ mm	$10^7 \sigma$ v. d. W.	$10^7 \sigma$ O. E. M.	$10^9 \sigma \sqrt{L}$
Atm. Luft	—	0,950	1,000 590	1,97	1,6	3,0	—	1,55
Kohlensäure	CO_2	0,656	1,000 946	3,15	1,8	1,8	11,4	1,42
Wasserstoff	H_2	1,822	1,000 264	0,88	1,4	1,4	—	1,84
Kohlenoxyd	CO	0,968	1,000 690	2,30	1,9	—	—	1,86
Stickoxydul	N_2O	0,657	1,000 994	3,31	1,8	—	11,8	1,50
Oelbild. Gas	C_2H_4	0,562	1,001 312	4,37	2,1	—	—	1,56
Sumpfgas	CH_4	0,833	1,000 984	3,28	2,3	—	—	2,12
Schweflige S.	SO_2	0,468	1,00521	17,26	6,9	—	8,0	4,69

1) l. c. p. 142.

2) l. c. p. 160.

3) Boltzmann, Pogg. Ann. **155.** p. 421. 1875.

4) Siehe Gordon, Four lectures on electric induction. p. 99. 1879. Natürlich muss hier der auf Luft bezogene Werth erst auf das Vacuum reducirt werden.

Der Vergleichung wegen sind in der siebenten und achten Columne die von Hrn. van der Waals nach seiner eigenen [1]) und die von Hrn. O. E. Meyer nach der Loschmidt'schen Methode [2]) berechneten Werthe des Durchmessers der Molecularsphäre beigefügt.

Wie zu erwarten, sind die Zahlen der achten Columne erheblich grösser als die von mir berechneten, die der siebenten zeigen aber eine auffallende Uebereinstimmung.

Da die van der Waals'sche Berechnungsweise auf den wirklichen Durchmesser der Molecularsphäre führt, so liegt mit Rücksicht auf die oben gemachten Auseinandersetzungen der Schluss nahe, dass die Electricitätsvertheilung auf der Oberfläche der Molecularsphäre stattfindet, die Molecüle also bis zum Contact — entweder ihrer selbst oder der Aetherhüllen — sich bewegen. Eine weitere Verfolgung dieses Gedankens könnte vielleicht zu einer Theorie der Zerstreuung der Electricität geladener Körper in gaserfüllten Räumen führen, denn wenn die Gasmolecüle sich bei ihrer Bewegung untereinander berühren, werden sie es auch mit angrenzenden festen Körpern thun, sie werden sich laden, die Electricität anderen Molecülen mittheilen u. s. f.

Die gefundenen Werthe von σ lassen noch eine Prüfung zu. Haben σ und L die frühere Bedeutung, und bezeichnet λ die Seite des „Elementarwürfels", d. h. eines Würfels von solcher Grösse, dass sich in ihm durchschnittlich ein Molecül befindet, so ist [3]):

$$L = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{\lambda^3}{\pi \sigma^3}. \tag{3}$$

Da nun weiter mit Rücksicht auf das Avogadro'sche Gesetz λ für die verschiedenen Gase bei gleichem Druck und gleicher Temperatur denselben Werth besitzt, so muss auch $\sigma \sqrt{L}$ für verschiedene Gase constant sein.

Sieht man von dem unsicheren Werthe für schweflige Säure ab, so zeigen die Zahlen der letzten Columne des Täfelchens keine grössere Abweichung, als man im Hinblick

1) l. c. p. 231.
2) l. c. p. 226.
3) l. c. p. 118.

auf die der Rechnung zu Grunde liegende unzutreffende Voraussetzung einer kugelförmigen Gestalt der Molecüle erwarten darf.

Es mag hervorgehoben werden, dass die kleinsten Werthe von $\sigma\sqrt{L}$ für diejenigen Gase eintreten, in deren Molecülen die Atome wahrscheinlich in einer Ebene (CO_2, N_2O) oder einem abgeplatteten Sphäroïd (C_2H_4) angeordnet sind. Es folgen die Gase mit linearer Gruppirung (Luft, H_2, CO), und das Maximum zeigt Sumpfgas (CH_4), dessen Molecüle der Kugelform am nächsten kommen.[1])

Nachtrag. Hr. Stefan bemerkt[2]), dass die Reihenfolge der Brechungscoëfficienten n die umgekehrte der Weglängen ist, und dass für eine Anzahl von Gasen $(n-1)L$ nahe denselben Werth besitzt, wobei freilich ein Ansteigen mit wachsendem n nicht zu verkennen ist. Da die von Hrn. Boltzmann bestimmten Dielectricitätsconstanten der von der Maxwell'schen Lichttheorie verlangten Gleichung $\sqrt{K}=n$ genügen[1]), so ist obige Bemerkung leicht mit meiner Rechnung in Beziehung zu setzen. Wenn nämlich $n-1=\varepsilon$ gesetzt wird, so folgt wegen der Kleinheit dieser Grösse $K=1+2\varepsilon$, $g=\frac{2}{3}\varepsilon$, sodass also nach (1) die Gleichung $(n-1)L=$ const. mit der unzulässigen Forderung der Gleichheit von σ für alle Gase gleichbedeutend wäre; immer vorausgesetzt, dass $\mathfrak{v}=g$, was ja durch Vergleichung mit den Resultaten von Hrn. van der Waals wahrscheinlich gemacht wird.

Die mit grösserer Annäherung erfüllte Relation: $(n-1)L^{\frac{1}{3}}=$ const. kommt bis auf einen Factor überein mit der oben geprüften Folgerung aus (3), nämlich $\sigma\sqrt{L}=$ const.

Breslau, den 29. März 1881.

---

1) l. c. p. 213 ff.

2) Stefan, Wien. Ber. **63.** II. Abth. p. 19. 1871.

XVII. *Bemerkung zu der Arbeit des Hrn. Bessel-Hagen: „Ueber eine neue Form der Töpler'schen Quecksilberluftpumpe"[1]; von F. Neesen.*

Hr. Bessel-Hagen hat in der oben angeführten Arbeit meiner mit einigen Worten gedacht, welche eine kurze Erwiderung erfordern. Hr. Hagen sagt in der Anmerkung auf p. 428: „Hr. Neesen hat seine Quecksilberventilluftpumpe dadurch umgestaltet, dass er die Glasventile verwirft und statt dessen die von mir angegebene Form des Töpler'schen Auslassrohres, deren Vorzüge auf p. 433 erörtert sind, stillschweigend acceptirt."

Ueber die betreffende Vorrichtung, welche ich stillschweigend acceptirt haben soll, finden sich dagegen in der betreffenden Arbeit von mir, auf die Hr. Hagen verweist, an drei verschiedenen Stellen folgende Aeusserungen:

Wied. Ann. 11. p. 522: „unter Benutzung einer von Töpler herrührenden Einrichtung".

p. 523: „Die Glaskugeln haben weiter an ihren oberen Enden die von Töpler angegebene Einrichtung" und p. 525: „an Stelle der von Töpler angegebenen Röhre *D*."

Das einzige, was ich bei der Erwähnung dieser Töpler'schen Vorrichtung unwissentlich verabsäumt habe, war die Hervorhebung einer kleinen Aenderung, welche Hr. Hagen an jener angebracht hat. Hr. Hagen hat einen Behälter, in welchem sich Absperrquecksilber befindet, an eine umgebogene Glasröhre angeschmolzen, während Hr. Töpler diese letzte Röhre in einen nicht fest mit derselben verbundenen Behälter unter Quecksilber münden lässt. Durch diese Anordnung des Hrn. Hagen wird gewiss erreicht, dass sich nicht kleine Luftblasen an dem Ende der Röhre festsetzen können. Dass diese kleine Modification von Hrn. Hagen herrührt, war mir nicht bekannt; ich habe das Auslassrohr so in meine Zeichnung aufgenommen, wie es mir als das Töpler'sche bezeichnet war.

In der angezogenen Anmerkung aus der Arbeit des Hrn. Hagen heisst es weiter:

1) Bessel-Hagen, Wied. Ann. **12.** p. 425 ff. 1881.

„Er (d. h. ich) gelangt auf diese Weise zu einem Apparat, der in seinen wesentlichsten Theilen übereinstimmt mit der soeben beschriebenen Form der Töpler'schen Luftpumpe. Ich erlaube mir die Bemerkung, dass Hr. Glasbläser Florenz Müller seit drei Jahren die Töpler'sche Luftpumpe nach meiner Angabe — also auch mit angebrachtem Seitenrohr *D* und direct angeblasenem Abschlussrohr *C* — fertigt" etc.

In Bezug auf die Worte: „also auch mit angebrachtem Seitenrohre", bemerke ich, dass diese Einrichtung, welche die Töpler'sche Pumpe erst zum ausgedehnteren Gebrauche fähig macht, da sie das sonst eintretende Stossen verhindert, zuerst, wie ja auch Hr. Hagen bemerkt hat, von mir angegeben wurde und für mich von demselben Glasbläser, Hrn. Florenz Müller, ausgeführt ist. Hr. Hagen wusste dies, bevor seine Pumpen zur Ausführung kamen, und so verstehe ich nicht recht, wie Hr. Hagen zu den nach seinen Angaben gemachten Einrichtungen auch dieses Seitenrohr rechnen kann.

An meinem Quecksilberluftpumpenexemplare ist seither noch eine Aenderung getroffen worden, welche die Dimensionen der Pumpe wesentlich verringert. Statt des langen Glasrohres, welches die Verbindung des auszupumpenden Recipienten mit der Pumpe herstellt, ist ein kurzes Glasrohr mit zwei Glasventilen angebracht. Diese Vorrichtung ist, worauf ich aufmerksam gemacht wurde, nachdem ich dieselbe hatte ausführen lassen und in der physikalischen Gesellschaft beschrieben hatte, schon von Hrn. Alex. Mitscherlich angegeben.[1]) Hrn. Mitscherlich gebührt ebenso die Priorität des Gedankens, durch Ventile die Glaskugel, in welche das Quecksilber hineingedrückt wird, von der äusseren Luft abzusperren. Für grosse Verdünnungen sind aber zwei Ventile nöthig; die Ventile, welche die Absperrung gegen den Recipienten bewirken, beschwere ich durch kleine, mit Quecksilber angefüllte Becher, um das Anhaften jener zu verhindern.

Berlin, März 1881.

1) Alex. Mitscherlich, Pogg. Ann. **150.** p. 420. 1873.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

g. 7.

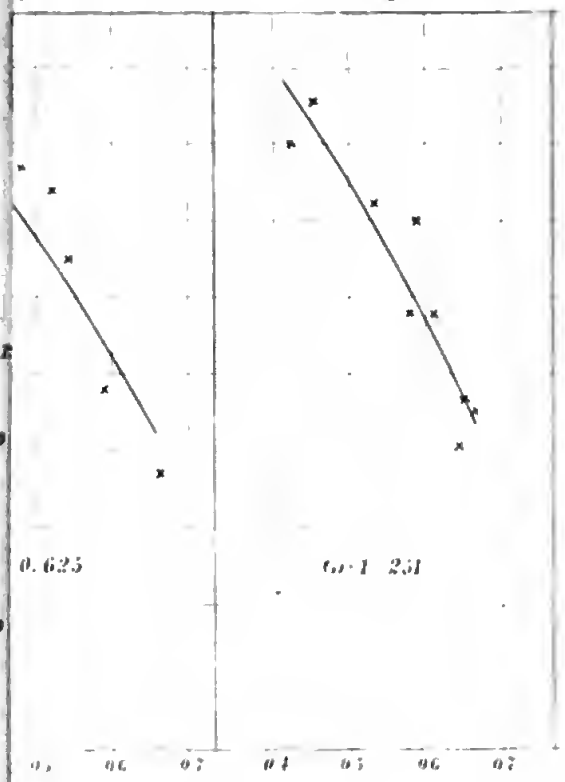
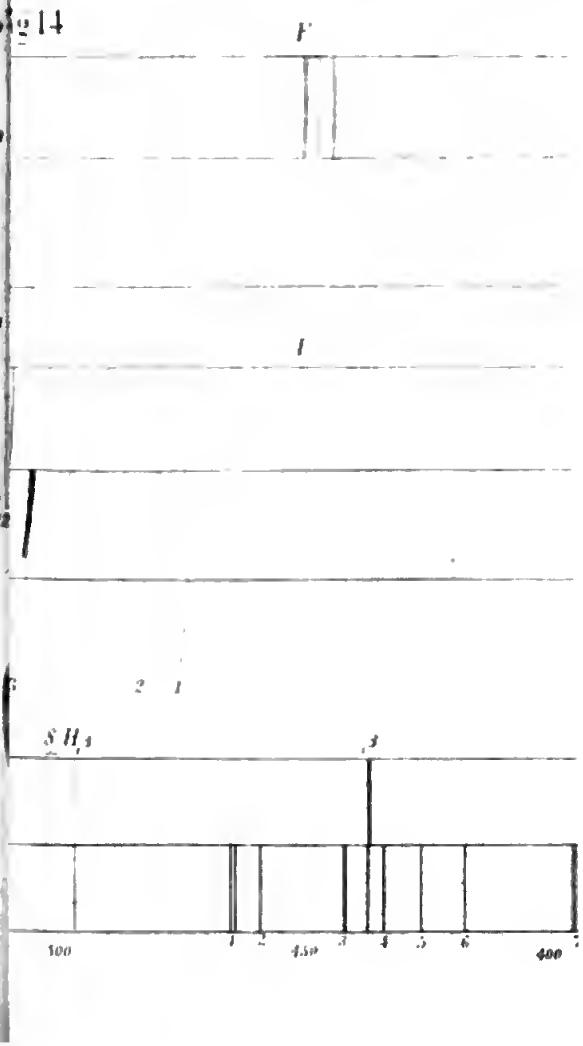

200
100
0.625
0.4 2.31
0.5
0.6
0.7
0.4
0.5
0.6
0.7

Fig. 8.


0
200
100
0
12
F
I
2 1
S H 4
3
500
1
2
450
3
4
5
6
400

g. 14

1881. ANNALEN № 7.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
NEUE FOLGE. BAND XIII.

THE ASTOR LIBRARY

I. *Ueber die auf das Innere magnetisch oder dielectrisch polarisirter Körper wirkenden Kräfte; von H. Helmholtz.*

(Aus den Berl. Monatsber. vom 17. Febr. 1881 mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

Weiches Eisen, in die Nähe eines Magnets gebracht, zeigt selbst Abstossungen und Anziehungen kleiner magnetischer oder magnetisirbarer Körper, die es vorher nicht zeigte. Um diese zu erklären, nimmt man eine gewisse Vertheilung des Magnetismus in den Molecülen des Eisens an. Faraday zeigte später, dass Wirkungen dieser Art nicht blos im Eisen, sondern in fast allen bekannten Körpern in sehr viel geringerer Stärke und zum Theil auch in entgegengesetztem Sinne nachzuweisen sind, und dass genau ähnliche Erscheinungen, die auf eine Vertheilung entgegengesetzter Electricitäten in den Molecülen electrischer Isolatoren hindeuten, durch electrische Anziehungskräfte hervorgerufen werden. Mathematisch wurden diese Erscheinungen von Poisson zuerst für das Gebiet des Magnetismus unter verhältnissmässig einfache Gesetze zusammengefasst, die wenigstens für mässige Stärken der Magnetisirung, und soweit sich nicht Wirkungen der reibungsähnlichen Coërcitivkraft einmischen, den Gang der Erscheinungen gut darstellen. Dieselben allgemeinen Gesetze lassen sich auch auf die schwächeren magnetischen Wirkungen in den paramagnetischen und diamagnetischen Substanzen anwenden, und ebenso auf die electrische Polarisirung der Dielectrica, soweit in letzteren nicht Leitung und die der Leitung verwandt erscheinende Rückstandsbildung Zeit haben, sich zu entwickeln.

Die Erscheinungen, an denen Poisson seine Theorie ausbildete, waren Bewegungen starrer Magnete und magne-

tisirbaren Eisens im Luftraume. Später ist die Theorie von Sir W. Thomson auch auf die Bewegungen starrer Körper in magnetisirbaren Flüssigkeiten ausgedehnt worden mit Beziehung auf Faraday's diamagnetische Versuche. Sobald sich die Molecüle magnetisch oder electrisch polarisirter Medien gegeneinander verschieben können, wie in Flüssigkeiten oder in biegsamen elastischen Körpern, so kommen neben den ursprünglich angenommenen Fernkräften noch nothwendig moleculare Wirkungen in Betracht. Die in Richtung der Kraftlinien hintereinander liegenden Molecüle kehren einander befreundete Pole zu und müssen sich gegenseitig anziehen. die seitlich nebeneinander liegenden werden sich gegenseitig abstossen. Die bekannte Theorie der magnetischen Fernwirkung zeigt, dass parallel gerichtete kleine Magnete sich anziehen, wenn die Verbindungslinie ihrer Mittelpunkte einen spitzen Winkel mit der magnetischen Axe beider macht, der kleiner ist als $54^0 44'$ (arc cos $1/\sqrt{3}$), sich abstossen, wenn der spitze Winkel grösser ist. Damit in Uebereinstimmung ist Faraday's Voraussetzung, dass in den magnetisch oder dielectrisch polarisirten Medien ein Zustand von Spannung bestehe in Richtung der Kraftlinien, infolge dessen sich diese zu verkürzen streben, während quer gegen die genannten Linien ein Druck wirke, der die Substanz in dieser Richtung auseinander treibe. Sir W. Thomson[1]) hat schon 1843 den Beweis geführt, dass Kräfte dieser Art dieselben Wirkungen hervorbringen können, wie die directen Fernwirkungen nach der Theorie von Coulomb, und Cl. Maxwell hat diese Annahme von Faraday zur Grundlage seiner ganzen Theorie der Electricität und des Magnetismus gemacht. Die jüngst veröffentlichten Versuche von Hrn. Quincke zeigen in sehr auffallender Weise das Bestreben electrischer Isolatoren, sich quer gegen die Richtung der electrischen Kraftlinien zu dehnen, wenn auch diese Versuche über das Verhalten in Richtung der Kraftlinien noch Zweifel bestehen lassen.

Zweck der vorliegenden Arbeit ist, zu zeigen, dass, wenn

1) Thomson, Cambridge Mathem. Journ. May 1843. — Reprint. Art. VII. § 147.

die Consequenzen von Poisson's Theorie auch nur in der angegebenen Ausdehnung, d. h. in ihrer Anwendung auf die Bewegungen starrer Körper im Luftraume als thatsächlich richtige Beschreibung der beobachtbaren Erscheinungen angesehen werden, und das Gesetz von der Constanz der Energie für dieses Gebiet von Erscheinungen als gültig betrachtet wird, dieses Gesetz allein ohne alle Zuziehung von Hypothesen über die innere Constitution der electrisch oder magnetisch polarisirten Körper es möglich macht auch die ponderomotorischen Kräfte zu finden, welche auf die inneren Theile solcher Körper einwirken und bei Formänderungen derselben sich geltend machen. Es ergibt sich dabei in der That, dass das von Faraday angenommene System von Spannungen längs der Kraftlinien und Drucken quer dagegen im Inneren solcher Körper wirksam sein muss. Die einzige Abweichung, welche meine Analyse gegen die von den Herren W. Thomson und Cl. Maxwell aufgestellten Formeln zeigt, ist, dass sie noch eine zweite Constante eintreten macht, durch welche das Verhältniss zwischen den Grössen jener Drucke und Spannungen von der Art der Substanz abhängig gemacht wird.[1])

§ 1. Die Arbeit bei Bewegungen starrer polarisirter Körper im Luftraum.

Da die hierher gehörigen Probleme bei ihrer Anwendung auf Electricität etwas andere Form erhalten als bei Poisson's ursprünglicher Anwendung derselben auf Magnetisirung, so will ich im Folgenden zunächst die Benennungen der Electricitätslehre anwenden. Die Uebertragung auf Magnete erfordert nachher nur unerhebliche Aenderungen. Es mögen λ, μ, ν die Componenten der dielectrischen Momente eines polarisirten Isolators sein, berechnet für die Volumeneinheit seiner Substanz, parallel den Axen der x, y, z genommen; ausserdem möge ε die Raumdichtigkeit, e die Flächendichtigkeit von aussen zugeleiteter Elec-

1) Meine in Bd. 72 von Borchardt's Journ. für r. u. a. Mathematik gegebene Darstellung passt, dem dortigen Zwecke entsprechend, nur auf die innerhalb eines ponderabeln Trägers fortgleitende Electricität.

tricität in seinem Inneren oder an seiner Oberfläche bedeuten, und φ die Potentialfunction aller freien, d. h. nicht durch die Polarisirung der Substanz neutralisirten Electricität sein, so wären die nach Poisson's Vorgang zu bildenden Gleichungen, welche die Abhängigkeit der genannten Grössen voneinander ausdrücken:

$$(1) \qquad \lambda = -\vartheta \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial x}, \qquad \mu = -\vartheta \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial y}, \qquad \nu = -\vartheta \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial z}.$$

Die Raumdichtigkeit der freien Electricität wird sein:

$$(1^a) \qquad \mathfrak{e} = -\frac{1}{4\pi} \Delta\varphi = \varepsilon - \frac{\partial \lambda}{\partial x} - \frac{\partial \mu}{\partial y} - \frac{\partial \nu}{\partial z},$$

und die Flächendichtigkeit, wenn N_1 und N_2 die auf der Fläche nach beiden Seiten hin errichteten Normalen sind, und N_1 mit den positiven Coordinatenaxen die Winkel a_1, b_1, c_1 macht:

$$(1^b) \quad \begin{cases} \mathfrak{E} = -\frac{1}{4\pi}\left[\frac{\partial \varphi}{\partial N_1} + \frac{\partial \varphi}{\partial N_2}\right] \\ = e - (\lambda_1 - \lambda_2)\cdot\cos a_1 - (\mu_1 - \mu_2)\cdot\cos b_1 - (\nu_1 - \nu_2)\cdot\cos c_1. \end{cases}$$

Die ponderomotorischen Kräfte, welche wirksam werden, wenn einer der electrisirten Körper, den wir mit A bezeichnen wollen, bewegt wird, sind nach Poisson's Annahme gleich den Fernkräften, welche die gesammte vorhandene freie Electricität der übrigen Körper auf die jedes einzelnen ausübt. Das virtuelle Moment dieser Kräfte bei wirklich eintretenden Verschiebungen oder die Arbeit, welche die genannten Kräfte bei solcher Verschiebung verrichten, wird infolge dessen gegeben durch die Aenderung, die durch die Verschiebung im Werthe des Potentials P aller freier Electricität gegeneinander eintritt, während diese selbst in jedem Punkte des bewegten Körpers als unverändert betrachtet wird. Dieses Potential ist:

$$(1^c) \qquad P = \tfrac{1}{2}\iiint \varphi \cdot \mathfrak{e} \cdot dx\,dy\,dy\,dz + \tfrac{1}{2}\int \varphi \cdot \mathfrak{E} \cdot d\omega,$$

und seine Aenderung bei eintretender Bewegung wird sein:

$$(1^d) \quad \begin{cases} \delta P = \tfrac{1}{2}\iiint \mathfrak{e} \cdot \delta\varphi \cdot dx \cdot dz + \tfrac{1}{2}\int \mathfrak{E} \cdot \delta\varphi \cdot d\omega, \\ = -\frac{1}{8\pi}\iiint \Delta\varphi \cdot d\varphi \cdot dx \cdot dy \cdot dz - \frac{1}{8\pi}\int\left(\frac{\partial \varphi}{\partial N_1} + \frac{\partial \varphi}{\partial N_2}\right)\delta\varphi \cdot d\omega. \end{cases}$$

Hierin bedeutet $\delta\varphi$ die Aenderung, welche in dem betreffenden Punkte des bewegten Körpers sowohl durch seine eigene

Bewegung wie durch die aller anderen Punkte eintritt, in deren jedem die freie Electricität als unveränderlich betrachtet wird. Würde unter $\delta\varphi$ nur die durch die eigene Bewegung des betreffenden Punktes erzeugte Aenderung verstanden, so wäre der Factor $\frac{1}{2}$ wegzulassen.

Poisson's Theorie hat, wie schon bemerkt, als Grundlage nur die Erfahrungen, welche bei der Bewegung starrer magnetisirter Körper im Luftraume gemacht waren. Um nun auch in allgemeineren Fällen die Grösse der bei der Bewegung electrisirter Körper aufzuwendenden Arbeit berechnen zu können, habe ich den Integralen, welche den Werth der Energie ausdrücken, eine besondere Form gegeben. Im allgemeinen kommt darin eine ganze Reihe verschiedener Grössen vor, Potentialfunctionen, Momente, Dichtigkeiten, die durch die Gleichgewichtsbedingungen voneinander abhängig sind, und man kann mittels der letzteren Bedingungen bald die eine, bald die andere der genannten Grössen aus dem Werthe der Energie eliminiren oder auch in ihn einführen. Unter allen diesen Formen gibt es nun eine, welche ich die Normalform nennen möchte, bei der die Variation ersten Grades des betreffenden Integrals, welche einer willkürlichen Variation der abhängigen und bei Herstellung des Gleichgewichts sich verändernden Grössen entspricht, gleich Null wird. Bei der Anwendung einer solchen Form hat man den Vortheil, dass bei Berechnung der Aenderung des Arbeitswerthes infolge irgend einer anderen Einwirkung die dabei eintretenden Aenderungen jener erstgenannten Grössen ausser Betracht gelassen werden können, eben weil die durch ihre Aenderung bewirkte Arbeit gleich Null ist.

In unserem Falle bilden wir das über den unendlichen Raum zu erstreckende Integral:

$$(2)\quad \left\{ \begin{aligned} \mathfrak{W} = \iiint \Big\{ & \varphi \cdot \varepsilon + \lambda \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial x} + \mu \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial y} + \nu \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial z} + \frac{1}{2\vartheta}(\lambda^2 + \mu^2 + \nu^2) \\ & - \frac{1}{8\pi}\left[\left(\frac{\partial \varphi}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial z}\right)^2\right] \Big\} dx \,.\, dy \,.\, dz + \int \varphi \,.\, e \,.\, d\omega, \end{aligned} \right.$$

mit den Bedingungen, dass $\delta\mathfrak{W} = 0$, im Falle λ, μ, ν oder φ variirt werden. Ich will das hier und in der Folge so schreiben:

$$(2^a) \qquad \delta_\lambda \mathfrak{W} = \delta_\mu \mathfrak{W} = \delta_\nu \mathfrak{W} = \delta_\tau \mathfrak{W} = 0.$$

Führen wir diese Variationen aus, so erhalten wir in der That die oben unter (1), (1^a) und (1^b) aufgeführten Bedingungsgleichungen.

Um zu berechnen, welche Aenderung im Werthe von $\mathfrak{W}$ bei Lagenänderungen eines oder mehrerer der electrisirten starren Körper eintritt, wollen wir zunächst annehmen, dass dabei nicht blos die Grössen ε und e, sondern auch λ, μ, ν in jedem materiellen Punkte und Volumenelement der betreffenden Körper ihre Werthe unverändert behalten, dann würde auch überall der Werth der durch die Gleichungen (1^a) und (1^b) bestimmten freien Electricität, beziehlich der Grössen $\Delta\varphi$ und $(\partial\varphi/\partial N_1 + \partial\varphi/\partial N_2)$ in jedem materiellen Punkte unverändert bleiben, φ aber sich ändern wegen der geänderten räumlichen Verhältnisse. Um die entsprechende Variation von $\mathfrak{W}$ zu finden, würden wir den Betrag der zu integrirenden Grössen für jedes Volumenelement der betreffenden Körper vor und nach der Verschiebung zu vergleichen haben, nachdem wir den Theil:

$$\iiint \frac{1}{8\pi}\left\{\left(\frac{\partial\varphi}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial\varphi}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial\varphi}{\partial z}\right)^2\right\} dx\,.\,dy\,.\,dz$$

$$= -\int \frac{1}{8\pi}\varphi\cdot\frac{\partial\varphi}{\partial N} d\omega - \int \frac{1}{8\pi}\varphi\,.\,\Delta\varphi\,.\,dx\,.\,dy\,.\,dz$$

aus der ersten in die zweite Form umgeschrieben haben. Dann sind die Integrale nur über das Innere der electrisirten Körper zu erstrecken, da λ, μ, ν, $\Delta\varphi$ in dem zwischen diesen liegenden Raum in Poisson's Theorie gleich Null gesetzt werden, und es wird:

$$\delta\mathfrak{W} = \iiint \delta\varphi\cdot\left\{\varepsilon - \frac{\partial\lambda}{\partial x} - \frac{\partial\mu}{\partial y} - \frac{\partial\nu}{\partial z} + \frac{1}{8\pi}\Delta\varphi\right\} dx\,.\,dy\,.\,dz$$

$$+\int \delta\varphi\cdot\left\{e - \lambda\,.\cos a - \mu\,.\cos b - \nu\,.\cos c + \frac{1}{8\pi}\cdot\frac{\partial\varphi}{\partial N}\right\} d\omega\,.$$

Unter Anwendung der Gleichungen (1^a) und (1^b) führt dies auf die in (1^d) gefundene Form:

$$\delta\mathfrak{W} = -\iiint \frac{1}{8\pi}\cdot\delta\varphi\,.\,\Delta\varphi\,.\,dx\,.\,dy\,.\,dz - \int \frac{\delta\varphi}{8\pi}\cdot\frac{\partial\varphi}{\partial N}\cdot d\omega = \delta P.$$

Das heisst die Zunahme des $\mathfrak{W}$ bei der vorausgesetzten Aenderung ist gleich der Zunahme, welche das Potential sämmt-

licher vorhandenen freien Electricität durch dieselbe Lagenänderung erfahren würde, wenn diese an den ponderablen Theilen festhaftete. Wegen der besonderen Eigenschaften der Function $\mathfrak{W}$ ändert sich dieser Werth nicht mehr, wenn man nachträglich in der zweiten Lage die dem neuen Gleichgewichte entsprechende Grösse der Momente λ, μ, ν eintreten lässt. Also auch, wenn man für $\mathfrak{W}$ die den Gleichgewichtsbedingungen (2^a) entsprechenden Werthe der abhängenden Veränderlichen λ, μ, ν, φ als fortdauernd gültig voraussetzt, wird bei Lagenänderungen der einzelnen starren Körper sein:

$$\mathfrak{W} - P = \text{Const.},$$

wobei P die Arbeit bedeutet, welche zur Ueberwindung der ponderomotorischen Kräfte der Electricität bei Lagenänderungen der betreffenden starren Körper aufzuwenden ist. Es geht hieraus also auch hervor, dass diese Arbeit trotz der Veränderlichkeit der electrischen Vertheilung nur abhängt von der Anfangs- und Endlage der betreffenden Körper, nicht von dem Wege, auf dem man sie aus der einen in die andere Lage geführt hat.

Uebrigens ist noch zu beachten, dass auch für Aenderungen in der Vertheilung der eingeleiteten Electricität ε und e die Aenderung von $\mathfrak{W}$:

$$\delta\mathfrak{W} = \iiint \varphi \,.\, \delta\varepsilon \,.\, dx \,.\, dy \,.\, dz + \int \varphi \,.\, \delta e \,.\, d\omega$$

wiederum gleich ist der Arbeit, welche man hätte aufwenden müssen, um in leitenden Drähten durch passend angebrachte electromotorische Kräfte die bewegten Quanta $\delta\varepsilon$ und δe zwischen Orten von verschiedenen Potentialwerthen φ fortzuleiten.

Setzen wir die aus den Gleichungen (1), (1^a) und (1^b) sich ergebenden Werthe von λ, μ, ν, e, ε in die Gleichung (2), so erhalten wir die für den Fall des hergestellten Gleichgewichts geltenden Formen des Werthes von $\mathfrak{W}$:

(2^b) $$\mathfrak{W}_b = \tfrac{1}{2} \iiint \varphi \,.\, \varepsilon \,.\, dx \,.\, dy \,.\, dz + \tfrac{1}{2} \int \varphi \,.\, e \,.\, d\omega.$$

(2^c) $$\mathfrak{W}_c = \iiint \frac{1 + 4\pi\vartheta}{8\pi} \left\{ \left(\frac{\partial q}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial q}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial q}{\partial z}\right)^2 \right\} dx \,.\, dy \,.\, dz$$

Die Combination:

$$(2^d) \quad \mathfrak{W} = 2\mathfrak{W}_b - \mathfrak{W}_e \qquad \text{mit der Bedingung:} \qquad \delta_\varphi \mathfrak{W} = 0$$

ist wieder eine Normalform, aus der λ, μ, ν ausgeschieden sind.

Aus der Form (2^b) folgt, dass $\mathfrak{W} = 0$ wird, wenn die Körperelemente, welche angesammelte Electricität enthalten, voneinander und von den übrigen in unendliche Entfernung gebracht sind.

Die Grösse $\mathfrak{W}$ ist also das Maass der Arbeit, welche verwendet werden muss, um die entsprechende Anordnung der electrisirten Körper herzustellen, wenn die Quanta freier Electricität sich zuerst unter dem Potentialwerthe Null befunden haben. Dies ist anwendbar auf jede Art von Electrisirung, welche durch beliebige Vertheilung zugeleiteter electrischer Quanta im Inneren oder an der Oberfläche der betreffenden Körper entstehen kann.

Im Falle unter den electrisirten Körpern auch Leiter sind, wird innerhalb jedes Leiters auch ε, beziehlich e variabel, aber so, dass die in der ganzen Ausdehnung des Leiters enthaltene gesammte Quantität der Electricität unverändert bleibt, d. h. es ist innerhalb des Leiters zu setzen:

$$\delta_\varepsilon \mathfrak{W} + C\iiint \delta\varepsilon \,.\, dx \,.\, dy \,.\, dz + C\int \delta e \,.\, d\omega = 0.$$

Die aus der Variation hierbei folgenden Bedingungen sind:

$$0 = \delta\varepsilon\{q + C\}, \qquad 0 = \delta e\{q + C\},$$

die für die Ausdehnung jedes zusammenhängenden Leiters gelten. Für getrennte Leiter sind verschiedene voneinander unabhängige Constanten C anzuwenden.

Uebrigens kommt man genau zu demselben Resultate, wenn man die Quantität von Electricität, die der Leiter enthalten soll, in ihm als festliegende Masse ε annimmt und dann $\vartheta = \infty$ setzt. Um den Werth von $\mathfrak{W}$ in (2_c) zum Minimum zu machen, wird unter diesen Umständen, so weit $\vartheta = \infty$ ist, sein müssen:

$$\left(\frac{\partial q}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial q}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial q}{\partial z}\right)^2 = 0, \quad \text{d. h.} \quad q = C,$$

und das Quantum der im Leiter enthaltenen Electricität wird durch die eintretende dielectrische Polarisation desselben nicht geändert. Wenn wir diese Form der Behandlung des Problems wählen, wird also der Fall der Leiter als Grenzfall in die bisherigen Rechnungsformen mit eingeschlossen.

Bei der Anwendung auf magnetische Vertheilung kann im ganzen genau ebenso verfahren werden, nur würden die Quanta ε und e als festliegend in den Gegenden der Pole unveränderlicher Magnete angesehen werden müssen, und das Gesammtquantum derselben in jedem Magnet gleich Null zu setzen sein. Die aufgestellten Gleichungen würden den Fall mit umfassen; dass neben dem unveränderlichen Magnetismus, der den Quantis ε und e entspricht, in der Masse des Magneten sich durch Induction temporärer Magnetismus entwickelt.

Die Function $\mathfrak{W}$, berechnet für Gleichgewichtszustand in den polarisirten Körpern, kann auch auf die Form gebracht werden:

$$(2^e) \qquad \mathfrak{W} = \iiint \frac{1 + 4\pi\vartheta}{8\pi\vartheta^2} \cdot [\lambda^2 + \mu^2 + \nu^2] \, . \, dx \, . \, dy \, . \, dz, \quad \text{oder:}$$

$$(2^f) \qquad \begin{cases} \mathfrak{W} = \iiint \left\{ \left(\frac{\partial \varphi}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial z}\right)^2 \right\} dx \, . \, dy \, . \, dz + \\ \qquad + \iiint \frac{1}{2\vartheta} \, (\lambda^2 + \mu^2 + \nu^2) \, . \, dx \, . \, dy \, . \, dz. \end{cases}$$

In der letzteren Form ist das erste Integral die Arbeit der freien Electricität, nach ihrer Wirkung im Luftraume berechnet, das zweite der Betrag, den die Polarisirung der dielectrischen Substanzen hinzufügt. Die Form (2^e) entspricht der Theorie von Faraday, wonach auch im Luftraume Polarisation stattfindet. Soll sie auf den Luftraum mit der Annahme $\vartheta = \lambda = \mu = \nu = 0$ angewendet werden, so ist hier für λ/ϑ u. s. w. die electrische Kraft $(-\partial\varphi/\partial x)$ zu setzen, um der Form (§) zu entgehen, wie dies in (2^f) geschehen ist.

Wenn wir annehmen, die durch die Gleichungen (1), (1^a) und (1^b) bestimmte Polarisation könnte unveränderlich gemacht werden, wie dies bei magnetischen Substanzen durch die Coërcitivkraft wirklich in ge-

wissem Grade geschieht, und es würden dann noch neue electrische Quanta von der Dichtigkeit ε_1 und e_1 hinzugebracht, die, für sich genommen, die Potentialfunction ψ hervorbrächten, so würde deren Ansammlung zunächst gegen ihre eigenen Kräfte die Arbeit:

$$\frac{1}{8\pi}\iiint\left\{\left(\frac{\partial\psi}{\partial x}\right)^2+\left(\frac{\partial\psi}{\partial y}\right)^2+\left(\frac{\partial\psi}{\partial z}\right)^2\right\}dx.dy.dz$$

erfordern. Weiter wäre die Abstossung der früher vorhandenen electrischen Quanta und Momente zu überwinden, deren Potentialfunction φ ist. Dies gibt:

$$\iiint\varphi\,.\,\varepsilon_1\,.\,dx\,.\,dy\,.\,dz+\int\varphi\,.\,e_1\,.\,d\omega$$
$$=\iiint\frac{1}{4\pi}\left\{\frac{\partial\varphi}{\partial x}\cdot\frac{\partial\psi}{\partial x}+\frac{\partial\varphi}{\partial y}\cdot\frac{\partial\psi}{\partial y}+\frac{\partial\varphi}{\partial z}\cdot\frac{\partial\psi}{\partial z}\right)dx\,.\,dy\,.\,dz.$$

Wenn wir diese beiden Arbeitsbeträge unter der Bezeichnung $\mathfrak{V}$ zusammenfassen, so ergibt sich die Gesammtarbeit mit Hinzufügung des Werthes von $\mathfrak{W}$ aus (2^f):

$$(2^g)\quad\begin{cases}\mathfrak{V}+\mathfrak{W}=\dfrac{1}{8\pi}\cdot\iiint\left\{\left(\dfrac{\partial(\varphi+\psi)}{\partial x}\right)^2+\left(\dfrac{\partial(\varphi+\psi)}{\partial y}\right)^2+\left(\dfrac{\partial(\varphi+\psi)}{\partial z}\right)^2\right.dx\,.\,dy\,.\,dz\\ \qquad\qquad+\iiint\dfrac{1}{2\vartheta}\left\{\lambda^2+\mu^2+\nu^2\right\}dx\,.\,dy\,.\,dz,\end{cases}$$

eine der Form (2^f) vollkommen analoge Form. Daraus geht hervor, dass diese ihre Bedeutung auch dann behält, wenn die Momente λ, μ, ν zwar eine solche Anordnung haben, als wären sie durch die vertheilende Wirkung von eingeleiteter Electricität hervorgebracht, aber nicht der zur Zeit bestehenden electrischen Vertheilung entsprechen.

Man findet diese Form z. B. in der Gleichung für die Constanz der Energie (20^k) meiner ersten Abhandlung über Theorie der Electrodynamik[1]) für die electrostatische Arbeit wieder, obgleich dort noch inducirte electromotorische Kräfte mitwirken. Für die magnetischen Kräfte findet sich ebenda die einer Gleichgewichtslage entsprechende Form (2e). Diese Gleichgewichtslage ist aber dort unter dem Einflusse electrischer Ströme zu Stande gekommen. Letztere wirken nach Ampère's Darstellung festen Magneten analog, aber sie machen die Potentialfunction φ mehrdeutig. Eindeutig wird

1) Helmholtz, Borchardt's Journ. für r. u. a. Math. **72.** p. 125. 1870.

diese nur, wenn wir den Raum, der um die Stromleiter herum mehrfach zusammenhängend ist, durch passend gelegte Schnittflächen einfach zusammenhängend machen. An jeder solchen Schnittfläche muss die Potentialfunction φ einen Sprung machen, sodass:

$$\varphi_1 - \varphi_0 = -4\pi J,$$

wo J die Stromintensität bedeutet. Die Schnittflächen dürfen nicht die unveränderlichen Magnete schneiden, die in den bisher angewendeten Gleichungen nur durch die magnetischen Quanta ihrer Pole e und ε repräsentirt sind, da es nicht gleichgültig ist, ob der die Pole verbindende Magnetstab auf der einen oder anderen Seite des Stromleiters vorbeigeht. Es dürfen also auch bei Verschiebungen der verschiedenen Körper die Quanta ε und e nie durch die genannten Schnittflächen hindurchgehen.

Wenn dies festgehalten wird, so ist zunächst ersichtlich, dass der Werth von $\mathfrak{W}$, wie er in Gleichung (2) gegeben ist, nicht von der Lage der genannten Schnittflächen abhängig ist. Denn wenn wir sie verschieben, ändert sich nur der Werth von φ, nicht aber der seiner Differentialquotienten, in denjenigen Stellen des Raumes, durch welche die Fläche passirt ist. Da nun φ nur mit ε oder e multiplicirt in Gleichung (2) vorkommt, und die Pole der Magnete nicht durch die Fläche gehen sollen, so ändert sich nichts im Werthe von $\mathfrak{W}$ durch eine Verschiebung der Schnittfläche innerhalb des Bereiches der nur temporär magnetisirten Körper, und die Function $\mathfrak{W}$ wird also auch in diesem Falle die ponderomotorische Arbeit auszudrücken geeignet sein, welche bei constant erhaltener Stromintensität aufgewendet werden muss, um die verschiedenen magnetisirten oder magnetisirbaren Körper in der Nähe des Stromleiters zu bewegen. Nur ist dabei die in den obigen Ausdruck von $\mathfrak{W}$ nicht mit aufgenommene Bedingung festzuhalten, dass φ beim Umlauf um den Stromleiter, wenn dessen Stromintensität J ist, um die Grösse $4\pi J$ zunehme.

Zu bemerken ist, dass der Werth von $\mathfrak{W}$ in (2^e), der hier nur durch Betrachtung der zur Herstellung der Magnetisirung aufgewendeten Arbeit gewonnen ist, sich

in meiner ersten Abhandlung über Electrodynamik in der schon citirten Gleichung (20^k) als vollständiger Werth der electrokinetischen Energie galvanischer Ströme gefunden hat. Die dortigen Werthe von λ, μ, ν beziehen sich aber nur auf die durch die Ströme selbst hervorgerufene Magnetisirung, da sie nur den mit den Strömen verschwindenden Theil derselben berücksichtigen. Die Herleitung des Werthes beruht dort auf ganz anderen Principien, nämlich auf Berechnung der Wärmeentwickelung durch die Inductionsströme; sie kann für ungeschlossene Ströme problematisch erscheinen, für geschlossene aber hat sie sichere Grundlagen. Wenn im Luftraum $\vartheta = 0$ genommen wird, muss ebenda λ/ϑ durch den Werth der magnetischen Kraft ersetzt werden.

§ 2. Die auf das Innere dielectrisch polarisirter Körper wirkenden Kräfte.

Um eine Anzahl electrisirter und entweder leitender oder dielectrisch polarisirbarer Körper aus unendlicher Ferne in eine durch den Index 0 zu bezeichnende Lage zu bringen, brauchen wir die vom Wege unabhängige Arbeit $\mathfrak{W}_0$; um sie in irgend eine andere, durch den Index 1 bezeichnete Lage zu bringen, dagegen die Arbeit $\mathfrak{W}_1$; folglich, um sie aus der Lage 0 im electrisirten Zustande in die Lage 1 zu bringen, die Arbeit $\mathfrak{W}_1 - \mathfrak{W}_0$. Diese Verschiedenheit beider Lagen kann auch verschiedene Formen der dielectrischen Körper umfassen, da diese fern von den electrisirten Körpern, ehe man sie in die Lage 1 überführt, beliebige Formänderungen erleiden können, ohne dass Arbeit gegen electrische Kräfte zu leisten wäre. Electrisirte Körper müsste man vorher in kleine Theile zerlegt denken, oder durch Leitung geladen. Beides gibt schliesslich, wie oben gezeigt wurde, denselben Betrag an Arbeit.

Als die zu variirende Normalform von $\mathfrak{W}$ können wir hier die einfachere in (2^d) gegebene benutzen, welche nur die Grössen ε, e und φ enthält, nämlich:

$$(2^d)\quad \mathfrak{W} = \iiint \left\{ \varphi . \varepsilon - \frac{1+4\pi\vartheta}{8\pi} \left[\left(\frac{\partial\varphi}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial\varphi}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial\varphi}{\partial z}\right)^2 \right] \right\} dx.dy.dz.$$

Wenn sich die dielectrischen Massen bewegen, so ändert sich an den einzelnen Stellen des Raumes durch die Bewegung zunächst der Werth von ϑ. Bezeichnen wir beziehlich mit ξ, η, ζ die Verschiebungen, welche der Punkt x, y, z in Richtung dieser Coordinaten erleidet, und betrachten wir vorläufig ξ, η, ζ und ϑ als continuirliche Functionen der Coordinaten mit dem Vorbehalt, Fälle von sprungweiser Aenderung dieser Grössen an einzelnen Flächen nach gefundener Lösung als Grenzen einer immer jäher werdenden continuirlichen Aenderung zu betrachten: so würde nach der Verschiebung die durch dieselbe eingetretene Aenderung des Werthes von ϑ im Raumpunkte x, y, z, wenn wir mit σ die Dichtigkeit der Substanz bezeichnen, sein:

$$\delta\vartheta = -\frac{\partial\vartheta}{\partial x}\cdot\xi - \frac{\partial\vartheta}{\partial y}\cdot\eta - \frac{\partial\vartheta}{\partial z}\cdot\zeta + \frac{\partial\vartheta}{\partial \log\sigma} d.\log\sigma.$$

Es ist aber nach bekannten Sätzen:

$$d\log\sigma = -\frac{\partial\xi}{\partial x} - \frac{\partial\eta}{\partial y} - \frac{\partial\zeta}{\partial z}.$$

Bezeichnen wir die von der Art der Substanz abhängige Constante:

$$\frac{\partial\vartheta}{\partial\log\sigma} = \theta,$$

so wird also:

$$(3)\quad \delta\vartheta = -\xi\cdot\frac{\partial\vartheta}{\partial x} - \eta\cdot\frac{\partial\vartheta}{\partial y} - \zeta\cdot\frac{\partial\vartheta}{\partial z} - \theta\left[\frac{\partial\xi}{\partial x} + \frac{\partial\eta}{\partial y} + \frac{\partial\zeta}{\partial z}\right].$$

Ebenso wird sein, wenn sich ε mit den Körpern bewegt:

$$(3^a)\begin{cases} \delta\varepsilon = -\xi\cdot\dfrac{\partial\varepsilon}{\partial x} - \eta\cdot\dfrac{\partial\varepsilon}{\partial y} - \zeta\cdot\dfrac{\partial\varepsilon}{\partial z} - \varepsilon\left[\dfrac{\partial\xi}{\partial x} + \dfrac{\partial\eta}{\partial y} + \dfrac{\partial\zeta}{\partial z}\right], \text{ oder:} \\ -\delta\varepsilon = \dfrac{\partial}{\partial x}(\varepsilon\xi) + \dfrac{\partial}{\partial y}(\varepsilon\eta) + \dfrac{\partial}{\partial z}(\varepsilon\zeta). \end{cases}$$

Wenn wir nun die Variation von $\mathfrak{W}$ zunächst so vollziehen, dass an jeder Stelle des Raumes die Werthe von φ ungeändert bleiben, so sind im Werthe von $\mathfrak{W}$ nur ϑ und ε in dem angegebenen Betrage zu variiren. Variiren wir nachher die Werthe von φ so, dass diese in die von dem neuen Gleichgewichtszustande verlangten Werthe übergehen, so ändert dies unter den gemachten Voraussetzungen nicht mehr den Betrag der gesammten Variation, da:

$$\delta_\varphi\mathfrak{W} = 0.$$

Der Energievorrath also wächst auch bei erhaltenem Gleichgewichtszustande um den durch Variirung von ϑ und ε erhaltenen Betrag von $\delta\mathfrak{W}$, während gleichzeitig die durch die Magnetisirung hervorgebrachten ponderomotorischen Kräfte X, Y, Z ihre Arbeit leisten. Das Princip von der Constanz der Energie verlangt:

$$(3^b) \qquad \delta\mathfrak{W} + \iiint [X.\xi + Y.\eta + Z.\zeta]\, dx.dy.dz = 0.$$

Berechnen wir $\delta\mathfrak{W}$ aus (2^d), so kann die Gleichung (3^b) nicht erfüllt sein, wenn nicht zusammengefasst unter ein Integralzeichen die mit ξ, η, ζ multiplicirten Factoren einzeln gleich Null sind. Also die erste dieser Gleichungen ist:

$$(4) \qquad \begin{cases} 0 = X + \varepsilon \cdot \frac{\partial q}{\partial x} + \frac{1}{2}\frac{\partial \vartheta}{\partial x}\left[\left(\frac{\partial q}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial q}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial q}{\partial z}\right)^2\right] \\ \qquad - \frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial x}\left\{\vartheta\left[\left(\frac{\partial q}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial q}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial q}{\partial z}\right)^2\right]\right. . \end{cases}$$

Die analogen Ausdrücke für Y und Z sind leicht zu bilden. Der hier gefundene Werth dieser Componenten umfasst nun alle die electrischen Einflüsse zusammengenommen, welche auf die Volumeneinheit der Substanz am Orte x, y, z einwirken. Diese können zum Theil directe Wirkungen entfernter Theile, zum Theil Wirkungen aus nächster Nähe sein. Wie man die Theilung zwischen beiden ausführt, ist einigermassen willkürlich. Die Molecularkräfte müssen den Bedingungen unterworfen sein, welche das Princip von der Gleichheit der Action und Reaction stellt, und die aus der Theorie der elastischen Körper bekannt sind. Bezeichnen wir nämlich mit A Kräfte, die in Richtung der x, mit B solche die in Richtung der y, mit C solche die in Richtung der z fallen; mit dem Index x solche die auf die Einheit einer der yz Ebene parallelen Fläche von Seite der positiven x wirken u. s. w., so muss sein:

$$(4^a) \qquad A_y = B_x, \qquad B_z = C_y, \qquad C_x = A_z.$$

Die auf die Flächeneinheit einer Ebene, deren Normale die Winkel a, b, c mit den positiven Coordinatenaxen macht, auf Seite dieser Normale wirkenden Kräfte, müssen eben deshalb sein:

$$A_n = A_x \cdot \cos a + A_y \cdot \cos b + A_z \cdot \cos c,$$
$$B_n = B_x \cdot \cos a + B_y \cdot \cos b + B_z \cdot \cos c,$$
$$C_n = C_x \cdot \cos a + C_y \cdot \cos b + C_z \cdot \cos c.$$

Die auf die Volumeneinheit des inneren Raumes wirkenden Kräfte ergeben sich dann in der Form:

$$(4^b) \quad \begin{cases} X = \frac{\partial}{\partial x} \cdot A_x + \frac{\partial}{\partial y} \cdot A_y + \frac{\partial}{\partial z} \cdot A_z \\ Y = \frac{\partial}{\partial x} \cdot B_x + \frac{\partial}{\delta y} \cdot B_y + \frac{\partial}{\partial z} \cdot B_z \\ Z = \frac{\partial}{\partial x} \cdot C_x + \frac{\partial}{\partial y} \cdot C_y + \frac{\partial}{\partial z} \cdot C_z \end{cases}$$

Die Frage der Rückführung der Molecularkräfte gestaltet sich also dahin, ob es möglich ist, die gefundenen Werthe von X, Y, Z in die Form (4^b) mit Einhaltung der Bedingungen (4^a) zu bringen, wobei die Grössen A, B, C nur von dem örtlichen Zustande der dielectrischen Polarisation abhängen dürfen.

Nun kann man in der That die in (4) gegebenen Kräfte gänzlich auflösen in Molecularkräfte von der Form (4^b).

Um diese Reduction auszuführen, dient folgende Umformung:

Gleichungen (1) und (1^a) ergeben:

$$(4^c) \quad \begin{cases} -4\pi\varepsilon = \frac{\partial}{\partial x}\left[(1 + 4\pi\vartheta) \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial x}\right] + \frac{\partial}{\partial y}\left[(1 + 4\pi\vartheta) \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial y}\right] \\ \qquad + \frac{\partial}{\partial z}\left[(1 + 4\pi\vartheta) \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial z}\right], \end{cases}$$

daraus folgt, dass:

$$(4^d) \quad \begin{cases} 4\pi\varepsilon \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial x} = -\frac{\partial}{\partial x}\left[(1 + 4\pi\vartheta)\left(\frac{\partial \varphi}{\partial x}\right)^2\right] \\ -\frac{\partial}{\partial y}\left[(1 + 4\pi\vartheta) \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial x} \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial y}\right] - \frac{\partial}{\partial z}\left[(1 + 4\pi\vartheta) \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial x} \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial z}\right] \\ \quad + \frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial x}\left\{(1 + 4\pi\vartheta) \cdot \left[\left(\frac{\partial \varphi}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial z}\right)^2\right]\right\} \\ \qquad - 2\pi \cdot \frac{\partial \vartheta}{\partial x} \cdot \left[\left(\frac{\partial \varphi}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial z}\right)^2\right]. \end{cases}$$

Drückt man die Differentialquotienten von φ mittels der Gleichungen (1) durch λ, μ, ν aus, so lassen sich die

Kräfte X, Y, Z in die Form (4ᵇ) bringen, wenn man setzt:

$$(4^c)\quad \begin{cases} A_x = \frac{1+4\pi\vartheta}{8\pi\vartheta^2}[\lambda^2-\mu^2-\nu^2] + \frac{\theta}{2\vartheta^2}[\lambda^2+\mu^2+\nu^2] \\ B_y = \frac{1+4\pi\vartheta}{8\pi\vartheta^2}[-\lambda^2+\mu^2-\nu^2] + \frac{\theta}{2\vartheta^2}[\lambda^2+\mu^2+\nu^2] \\ C_z = \frac{1+4\pi\vartheta}{8\pi\vartheta^2}[-\lambda^2-\mu^2+\nu^2] + \frac{\theta}{2\vartheta^2}[\lambda^2+\mu^2+\nu^2] \\ A_y = B_x = \frac{1+4\pi\vartheta}{4\pi\vartheta^2}\cdot\lambda\mu \qquad B_z = C_x = \frac{1+4\pi\vartheta}{4\pi\vartheta^2}\cdot\mu\nu \\ C_x = A_z = \frac{1+4\pi\vartheta}{4\pi\vartheta^2}\cdot\nu\lambda, \end{cases}$$

oder auch:

$$A_x = \frac{1+4\pi\vartheta}{8\pi}\left[\left(\frac{\partial q}{\partial x}\right)^2-\left(\frac{\partial q}{\partial y}\right)^2-\left(\frac{\partial q}{\partial z}\right)^2\right] + \frac{\theta}{2}\left[\left(\frac{\partial q}{\partial x}\right)^2+\left(\frac{\partial q}{\partial y}\right)^2+\left(\frac{\partial q}{\partial z}\right)^2\right] \text{ etc.}$$

$$A_y = B_x = \frac{1+4\pi\vartheta}{4\pi}\cdot\frac{\partial q}{\partial x}\cdot\frac{\partial q}{\partial y} \text{ etc.}$$

Man kann diese Kräfte auch zusammengefasst denken in

1) einen Druck, der überall in Richtung der nach aussen gewendeten Normale jeder Grenzfläche wirkt im Betrage von:

$$\frac{1+4\pi(\vartheta-\theta)}{8\pi\vartheta^2}[\lambda^2+\mu^2+\nu^2],$$

2) einer in Richtung der Kraftlinien wirkenden Spannung im Betrage von:

$$\frac{1+4\pi\vartheta}{4\pi\vartheta^2}\cdot[\lambda^2+\mu^2+\nu^2].\cos\eta,$$

wobei mit η der spitze Winkel bezeichnet ist, den die Richtung der electrischen Kraft mit der Normale der Oberfläche macht.

Bezeichnen wir die Resultante der electrischen Kraft mit R:

$$R^2 = \frac{1}{\vartheta^2}(\lambda^2+\mu^2+\nu^2),$$

so ist die hier erwähnte Spannung auch zu setzen gleich:

$$\frac{1+4\pi\vartheta}{4\pi}\cdot R\cdot\frac{\partial\varphi}{\partial N}$$

und fällt in die Richtung der in das Innere eintretenden Kraftlinie.

In der Form, wie die Werthe der Kräfte hier gefunden

sind, passen sie auch ohne Schwierigkeit für den Fall, dass an Grenzflächen der Körper der Uebergang in den Werthen der ϑ discontinuirlich wird, oder daselbst zusammengedrängte Flächenschichten von Electricität liegen, da in den Werthen der A, B, C weder die Grösse ε, noch Differentialquotienten von ϑ nach den Coordinaten vorkommen. Will man jedoch zur Controle der Richtigkeit des Verfahrens die an der Grenze verschiedener Substanzen eintretenden Discontinuitäten im Werthe von ϑ gleich von vorn herein als solche berücksichtigen, so ist bei der Ausführung der Rechnung zu beachten, dass die oben gebildete Gleichung:

$$\delta_\varphi \mathfrak{W} = 0$$

sich nur auf die Variation ersten Grades bezieht. Dem gesammten Betrage der Veränderung von W entspricht dieser Werth von δW aber nur, wenn die Quadrate und Producte der variirten Grössen gegen die Glieder ersten Grades vernachlässigt werden dürfen. Wenn nun eine Körpergrenze, wo zwei Medien zusammenstossen, deren dielectrische Constanten ϑ_1 und ϑ_0 sind, und die mit der Flächendichtigkeit e belegt ist, in Richtung der Normale N_0 so weit vorrückt, dass eine Schicht von der Dicke dN, welche bisher die Constante ϑ_0 hatte, den Werth ϑ_1 bekommt, so entsteht zunächst bei unveränderten Werthen von φ dadurch eine Aenderung von $\mathfrak{W}$, welche beträgt:

$$-\int d\omega . dN \left\{ \frac{\vartheta_1 - \vartheta_0}{2} \left[\left(\frac{\partial \varphi}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial z}\right)^2 \right] - e \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial N_0} \right\}.$$

Bezeichnen wir den grössten Differentialquotienten, den φ in Richtung der Fläche hat, mit $\partial\varphi / \partial s$, so lässt sich dies auch schreiben:

$$-\int d\omega . dN \left\{ \frac{\vartheta_1 - \vartheta_0}{2} \cdot \left[\left(\frac{\partial \varphi}{\partial s}\right)^2 + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial N_0}\right)^2 \right] - e \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial N_0} \right\}.$$

Denn zunächst, ehe die Werthe von φ auf den neuen Gleichgewichtszustand zurückgeführt sind, herrscht in der betreffenden Schicht noch der alte Werth des dortigen $\partial\varphi / \partial N_0$. Wenn nun dieser Uebergang in den Gleichgewichtszustand vor sich geht, tritt in dieser Schicht der Werth des Differentialquotienten $\partial\varphi / \partial N_1$ ein, der der anderen Seite der Fläche entspricht und von jenem wegen der Gleichung:

$$(4^f) \qquad -4\pi e = (1+4\pi\vartheta_0)\cdot\frac{\partial\varphi}{\partial N_0} + (1+\pi\vartheta_1)\cdot\frac{\partial\varphi}{\partial N_1}$$

endlich unterschieden ist. Setzen wir nun:

$$\left(\frac{\partial\varphi}{\partial N_0}\right)^2 = \left(\frac{\partial\varphi}{\partial N_1}\right)^2 - 2\,\frac{\partial\varphi}{\partial N_1}\cdot\frac{\delta\partial\varphi}{\partial N} + \left(\frac{\delta\partial\varphi}{\partial N}\right)^2,$$

wo annähernd: $$\frac{\delta\partial\varphi}{\partial N} = \frac{\partial\varphi}{\partial N_0} + \frac{\partial\varphi}{\partial N_1},$$

so ist diese Variation des Differentialquotienten in der Schicht von Dicke dN endlich, und also ihr Quadrat nicht zu vernachlässigen. Die Glieder ersten Grades werden, wenn man von einer Gleichgewichtslage ausgeht, natürlich auch in diesem Falle gleich Null, ob die $\delta\varphi$ verschwindend klein oder endlich sind. Wenn wir aber das quadratische Glied der Variation fortnehmen, wird der Werth der Variation von $\mathfrak{W}$, der von dieser Lagenänderung der Fläche herrührt, nunmehr verändert in:

$$-\int d\omega.dN\left\{\frac{\vartheta_1-\vartheta_0}{2}\left[\left(\frac{\partial\varphi}{\partial N_0}\right)^2+\left(\frac{\partial\varphi}{\partial s}\right)^2\right]-\frac{1+4\pi\vartheta_1}{8\pi}\left[\frac{\partial\varphi}{\partial N_0}+\frac{\partial\varphi}{\partial N_1}\right]^2-e\cdot\frac{\partial\varphi}{\partial N_0}\right\}.$$

Mit Benutzung der Gleichung (4^f) für den Werth von e reducirt sich dies auf:

$$\int d\omega.dN\left\{\frac{1+4\pi\vartheta_1}{8\pi}\left[\left(\frac{\partial\varphi}{\partial N_1}\right)^2-\left(\frac{\partial\varphi}{\partial s}\right)^2\right]-\frac{1+4\pi\vartheta_0}{8\pi}\left[\left(\frac{\partial\varphi}{\partial N_0}\right)^2-\left(\frac{\partial\varphi}{\partial s}\right)^2\right]\right\}.$$

Der von θ unabhängige Theil der nach dem Inneren hin normal zur Grenzfläche wirkenden Kraft ergibt sich hieraus gleich:

$$\frac{1+4\pi\vartheta}{8\pi}\left\{\left(\frac{\partial\varphi}{\partial N}\right)^2-\left(\frac{\partial\varphi}{\partial s}\right)^2\right\}$$

übereinstimmend mit den in (4^e) für die Coordinatenebenen gegebenen Werthen. Tangentiale Kräfte ergeben sich ebenfalls, wenn man nachträglich auch noch Verschiebungen der Schicht e in Richtung der Fläche voraussetzt.

In der von Cl. Maxwell gegebenen Darstellung[1]) dieses Kraftsystems fehlt das mit θ multiplicirte Glied. Es ist in unsere von Poisson's Voraussetzungen ausgehende Analyse eingetreten, da wir die Möglichkeit der Dehnung ponderabler

1) Cl. Maxwell, Electricity and Magnetism. 1. §§ 104—107. Oxford 1873.

Dielectrica mit in Betracht zogen. Für das zwischen den bewegten Körpern liegende Vacuum aber, beziehlich den Luftraum, ist ϑ nach Poisson's Voraussetzungen, denen wir hier gefolgt sind, überhaupt gleich Null und bleibt gleich Null, wie auch die Form und das Volumen des Vacuums sich verändern möge. Diese Voraussetzungen impliciren also für das Vacuum auch den Werth $\theta = 0$. In der That ergibt sich bei Untersuchung dieses Punktes, dass nur in Medien, in denen entweder $\theta = 0$, oder die incompressibel sind, die ponderomotorischen Kräfte genau dieselbe Vertheilung zeigen, wie sie es im Vacuum nach Coulomb's Hypothese thun würden.

Wenn wir nämlich das Medium als eine homogene Flüssigkeit betrachten, die kein eingeleitetes ε enthält, deren Druck p, deren Dichtigkeit σ sei, während P das Potential der äusseren auf die Masseneinheit der Flüssigkeit wirkenden ponderomotorischen Kräfte (z. B. Schwere) darstellt, so sind die Bedingungen des Gleichgewichts:

$$X = \frac{\partial p}{\partial x} + \sigma \cdot \frac{\partial P}{\partial x}, \quad Y = \frac{\partial p}{\partial y} + \sigma \cdot \frac{\partial P}{\partial y}, \quad Z = \frac{\partial p}{\partial z} + \sigma \cdot \frac{\partial P}{\partial z}.$$

In einer homogenen Flüssigkeit werden ϑ und σ nur vom Drucke p abhängen, und da:

$$\theta = \frac{\partial \vartheta}{\partial . \log \sigma},$$

so können wir die erste jener Gleichungen mit Berücksichtigung von (4) schreiben:

$$\frac{\partial p}{\partial x} + \sigma \cdot \frac{\partial P}{\partial x} = -\frac{\theta}{2\vartheta^2}(\lambda^2 + \mu^2 + \nu^2)\frac{1}{\sigma} \cdot \frac{\partial \sigma}{\partial x} + \tfrac{1}{2}\frac{\partial}{\partial x}\left\{\frac{\theta}{\vartheta^2}(\lambda^2 + \mu^2 + \nu^2)\right\},$$

oder wenn wir statt des Druckes p die Function ψ von σ einführen, für welche:

$$\frac{\partial \psi}{\partial \sigma} = \frac{1}{\sigma} \cdot \frac{\partial p}{\partial \sigma},$$

so erhalten wir aus den drei obigen Gleichungen des Gleichgewichts die eine Integralgleichung:

$$(4') \qquad \psi + P + C = \frac{\theta}{2\sigma}\left[\left(\frac{\partial \varphi}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial z}\right)^2\right].$$

welche anzeigt, dass unter Einwirkung der gefundenen Kräfte auch flüssige Medien im Gleichgewicht sein können; ferner,

dass wenn $\theta = 0$, Druckunterschiede innerhalb der Flüssigkeit durch die electrischen Kräfte überhaupt nicht hervorgebracht werden.

Ist die Flüssigkeit incompressibel, so ist:

$$\psi = \frac{p}{\sigma},$$

und die electrische Polarisirung bringt dann also neben den sonst schon bestehenden Druckunterschieden den Druck:

$$p_e = \frac{\theta}{2}\left[\left(\frac{\partial\varphi}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial\varphi}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial\varphi}{\partial z}\right)^2\right]$$

hervor. An der Grenze des Mediums tritt diesem aber der ebenso grosse, von θ abhängige Theil der Oberflächenkraft entgegen, den die Gleichungen (4ᵉ) anzeigen. Auf die jenseits der Grenze gelegenen Körper hat der von θ abhängende Druck also unter diesen Bedingungen gar keinen Einfluss. Es ist dies das folgerichtige Ergebniss der Betrachtung, durch welche θ eingeführt wurde. Dies geschah in der Voraussetzung, dass die Substanz durch Dichtigkeitsänderungen Aenderungen ihrer dielectrischen Constante erleiden könnte. Ist sie incompressibel, so ist diese Möglichkeit wirkungslos.

Nur in einem Medium, in welchem ϑ constant, in welchem also entweder $\theta = 0$ oder σ constant ist, ergibt die Gleichung (4ᵉ) für $\varepsilon = 0$ auch:

$$\Delta\varphi = 0,$$

wie es nach Coulomb's Theorie im leeren Raume stattfinden muss. In einem anders beschaffenen Medium, für welches beide genannte Annahmen nicht zuträfen, würde auch die Differentialgleichung für φ sich ändern.

Auf temporär magnetisirte Substanzen sind die hier vorgetragenen Sätze ebenfalls zu übertragen, aber mit Ausschluss der Formänderungen permanenter Magnete, da wir nicht wissen, ob die Gleichung (3ᵃ) auf das Verhalten von solchen anwendbar ist.

In der Form (4ᵉ) sind die Fernkräfte ganz verschwunden und ersetzt durch die Reactionen des polarisirten Mediums. Es ist dies die Anschauungsweise von Faraday und Cl. Maxwell, die auch in dem von ponderabler Substanz

leeren Raume den Aether als Träger dieser Spannungen betrachten.

Man kann aber auch die zweierlei Ursachen nebeneinander bestehen lassen, wenn man die directen Fernwirkungen nicht aufgeben will. Da nämlich die Dichtigkeit der freien Electricität im Raume dargestellt werden kann durch:

$$-\frac{1}{4\pi}\Delta\varphi,$$

und wir die identische Gleichung bilden können:

$$0 = \frac{\partial\varphi}{\partial x}\cdot\Delta\varphi - \frac{\partial}{\partial x}\left[\frac{\partial\varphi}{\partial x}\cdot\frac{\partial\varphi}{\partial x}\right] - \frac{\partial}{\partial y}\left[\frac{\partial\varphi}{\partial x}\cdot\frac{\partial\varphi}{\partial y}\right] - \frac{\partial}{\partial z}\left[\frac{\partial\varphi}{\partial x}\cdot\frac{\partial\varphi}{\partial z}\right] + \tfrac{1}{2}\frac{\partial}{\partial x}\left\{\left(\frac{\partial\varphi}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial\varphi}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial\varphi}{\partial z}\right)^2\right\},$$

so können wir diesen Ausdruck mit 4π dividirt zum Werthe von X addiren, ohne diesen zu verändern. Dann ist:

$$(5)\qquad X = \frac{\partial\varphi}{\partial x}\cdot\frac{\Delta\varphi}{4\pi} + \frac{\partial}{\partial x}(\mathfrak{A}_x) + \frac{\partial}{\partial y}(\mathfrak{A}_y) + \frac{\partial}{\partial z}(\mathfrak{A}_z).$$

$$(5^a)\qquad \begin{cases} \mathfrak{A}_x = \frac{1}{2\vartheta}(\lambda^2 - \mu^2 - \nu^2) + \frac{v}{2\vartheta^2}(\lambda^2 + \mu^2 + \nu^2) \text{ etc.} \\ \mathfrak{A}_y = \mathfrak{B}_x = \frac{1}{\vartheta}\lambda\mu \text{ etc.} \end{cases}$$

und da $\lambda^2/\vartheta = \vartheta\,.(\partial\varphi/\partial x)^2$ etc., so fallen im Raume, wo $\vartheta = 0$, die molecularen Spannungen fort. Diese wirken nur in den ponderablen Dielectricis, und neben ihnen die Fernwirkungen der freien Electricität, welche in dem ersten Gliede des Werthes von X angezeigt werden. Dass die von der Theorie angezeigten dehnenden Kräfte quer gegen die Kraftlinien bestehen, ist durch die von Hrn. G. Quincke kürzlich veröffentlichten Versuche für eine Reihe von Substanzen erwiesen worden.[1])

Eine Prüfung des Gesetzes der Anziehungen im Inneren einer dielectrischen Flüssigkeit (Terpentinöl) ist von Hrn. P. Silow schon im Jahre 1875 im hiesigen physikalischen Institute ausgeführt worden.[2])

1) Quincke, Pogg. Ann. **156.** p. 389. 1875.
2) Silow, Wied. Ann. **10.** p. 161. 374. 513. 1880.

Schliesslich mache ich noch darauf aufmerksam, dass die in (2^d) gegebene einfachere Normalform von $\mathfrak{W}$ unverändert bleibt, wenn wir in ihr alle Coëfficienten $(1 + 4\pi\vartheta)$ sowie θ mit derselben Zahl N^2 multipliciren, dagegen alle Werthe von φ durch N dividiren, ε und e dagegen mit N multipliciren. Da nun aus dem Werthe von $\mathfrak{W}$ sowohl die Gesetze der Vertheilung der Potentialwerthe im Raume, wie die Werthe der ponderomotorischen Kräfte hergeleitet werden, so bleiben diese alle unverändert, wie übrigens auch die oben in (4^e) aufgestellte Gleichung für ε und die Werthe für die Kräfte (p. 400 hinter (4^e)) erkennen lassen. Dadurch reducirt sich aber in den Gleichungen (5) der auf directe Fernwirkung der Electricität zurückgeführte erste Theil der Kraft auf $1/N^2$, sodass in dem Maasse, wie N^2 grösser wird, die directe Fernwirkung immer mehr gegen den von den dielectrischen Medien übertragenen Theil verschwindet. Das Quantum der freien Electricität, gemessen durch $\Delta\varphi$, reducirt sich ebenfalls auf $1/N$ seines früheren Werthes. Für grosse Werthe von N verschwindet also freie Electricität und Fernwirkung, was zu Maxwell's Theorie hinüberführt. Diese Sätze, die ich schon am Schlusse meiner ersten Abhandlung über Electrodynamik aufgeführt habe, bestätigen sich also hier auch der vollständigeren Analyse der ponderomotorischen Kräfte gegenüber.

II. *Ueber die Leitungsfähigkeiten der Metalle für Wärme und Electricität;*
von G. Kirchhoff und G. Hansemann.

(Der Acad. der Wiss. zu Berlin vorgelegt am 12. Mai 1881.)

In einer früheren Abhandlung[1]) haben wir eine neue Methode zur Bestimmung der Wärmeleitungsfähigkeit von Metallen auseinandergesetzt und durch ein Beispiel erläutert. Wir hatten damals schon die Absicht, diese Methode auf

1) Kirchhoff u. Hansemann, Wied. Ann. **9**. p. 1. 1880.

eine Reihe von Metallen anzuwenden und zugleich die electrischen Leitungsfähigkeiten derselben zu messen, um einen Beitrag zur Entscheidung der Frage zu liefern, ob das Verhältniss der beiden Leitungfähigkeiten, der Vermuthung von Forbes, Wiedemann und Franz gemäss, constant ist. Wir haben nun in dieser Weise ausser dem Eisen, von dem in der citirten Abhandlung die Rede ist, zwei andere Eisensorten und je eine Sorte von Blei, Zinn, Zink und Kupfer untersucht und wollen hier die Resultate, zu denen wir dabei gelangt sind, angeben.

Die Versuche über die Wärmeleitung wurden alle ganz in der Art ausgeführt, die an dem angeführten Orte beschrieben ist; bei der Berechnung derselben für einige Metalle haben wir aber eine kleine Aenderung eintreten lassen, indem wir ein Glied berücksichtigten, welches beim Eisen unbedenklich vernachlässigt werden durfte, bei grösserer Leitungsfähigkeit aber einen merkbaren Einfluss ausüben konnte. Wir haben nämlich auf der rechten Seite der Gleichung (11) a. a. O. das Glied:

$$\int_0^t \varphi(t')\,dt' \frac{\partial R(t-t')}{\partial t}$$

hinzugefügt, wo $R(t)$ die dort mit R bezeichnete und durch die Gleichung (5) definirte Function von t bedeutet. Infolge hiervon musste in der Gleichung (15), nach der die numerischen Rechnungen zu führen waren, auf der rechten Seite hinzugefügt werden:

$$\int_0^{U\left(\frac{2l-z-z_0}{2\sqrt{at}}\right)} \left(E_0(t') - CU\left(\frac{z_0}{2\sqrt{at'}}\right)\right) dU,$$

wo:

$$U = U\left(\frac{2l-z-z_0}{2\sqrt{a(t-t')}}\right).$$

Die folgenden Tabellen enthalten die Ergebnisse dieser Versuche in derselben Anordnung, die auf p. 45 der angeführten Abhandlung benutzt ist. In derselben bezeichnet a die Leitungsfähigkeit, dividirt durch das Product aus der specifischen Wärme in die Dichtigkeit, d. h. nach dem Ausdrucke des Hrn. H. F. Weber die Temperaturleitungs-

fähigkeit, bezogen auf Millimeter und Secunde als Einheiten, und ϑ ist die Temperatur in Celsius'schen Graden.

Eisen II. Bessemer Stahl der Dortmunder Union, enthaltend:

0,519 % Kohle 0,343 % Silicium.

Vers.-Nr.	Werthe v. z u. t	ϑ_0	ϑ_1	ϑ	a beobacht.	a berechn.	Differenz
1	$z = 70{,}25$ mm $t = 145$ Sec.	9,8	2,9	7,7	11,57	11,62	−0,05
2		8,4	2,1	6,5	11,68	11,64	+0,04
3		17,6	11,0	15,6	11,46	11,47	−0,01
4		14,4	8,9	12,7	11,56	11,52	+0,04
5		15,4	9,0	13,5	11,54	11,51	+0,03
6		15,0	9,4	13,3	11,44	11,51	−0,07
7		16,8	23,5	18,8	11,46	11,41	+0,05
8		16,5	23,4	18,6	11,42	11,41	+0,01
9		17,0	23,6	19,0	11,40	11,40	0,00
10		17,1	23,7	19,1	11,41	11,40	+0,01
11		16,3	23,2	18,4	11,37	11,41	−0,04

$$a = 11{,}48 - 0{,}019\,(\vartheta - 15).$$

Eisen III. Puddelstahl der Dortmunder Union, enthaltend:

0,254 % Kohle 0,077 % Silicium.

Vers.-Nr.	Werthe v. z u. t	ϑ_0	ϑ_1	ϑ	a beobacht.	a berechn.	Differenz
1	$z = 70{,}07$ mm $t = 145$ Sec.	15,5	8,4	13,1	16,40	16,42	−0,02
2		16,0	9,0	13,6	16,40	16,41	−0,01
3		15,7	8,8	13,3	16,48	16,42	+0,06
4		15,7	22,1	17,9	16,30	16,29	+0,01
5		17,2	24,5	19,7	16,28	16,24	−0,04
6		17,7	25,2	20,2	16,28	16,24	+0,04
7		16,1	22,3	18,2	16,30	16,28	+0,02
8		16,8	23,1	18,9	16,14	16,27	−0,13
9		14,4	8,1	12,3	16,50	16,44	+0,06
10		10,2	4,4	8,2	16,50	16,55	−0,05

$$a = 16{,}37 - 0{,}027\,(\vartheta - 15).$$

Blei. Clausthaler Weichblei.

Vers.-Nr.	Werthe v. z u. t	ϑ_0	ϑ_1	ϑ	a beobacht.	a berechn.	Differenz
1	$z = 70{,}52$mm $t = 115$ Sec.	16,8	11,0	13,8	24,15	24,06	+0,09
2		16,4	11,7	14,0	24,04	24,05	−0,01
3		16,7	11,3	13,9	24,09	24,06	+0,03
4		16,8	11,0	13,8	24,04	24,06	−0,02
5		16,1	10,5	13,2	24,04	24,10	−0,06

Digitized by Google

Vers.-Nr.	Werthe v. z u. t	ϑ_0	ϑ_1	ϑ	a beobacht.	a berechn.	Differenz
6	$z = 70{,}52$mm $t = 115$ Sec.	16,6	21,8	19,3	23,73	23,71	+0,02
7		16,1	22,4	19,4	23,68	23,71	−0,03
8		16,1	23,2	19,7	23,64	23,68	−0,04
9		16,3	23,1	19,8	23,73	23,68	+0,05
10		16,3	22,6	19,5	23,66	23,70	−0,04

$$a = 23{,}99 - 0{,}064\,(\vartheta - 15).$$

Zinn. Bestes englisches Bancazinn.

Vers.-Nr.	Werthe v. z u. t	ϑ_0	ϑ_1	ϑ	a beobacht.	a berechn.	Differenz
1	$z = 70{,}03$mm $t = 90$ Sec.	14,4	9,8	12,2	38,88	38,89	−0,01
2		15,4	10,3	13,0	38,87	38,81	+0,06
3		14,8	9,8	12,5	39,00	38,87	+0,13
4		14,9	10,1	12,7	38,70	38,85	−0,15
5		15,7	10,6	13,3	38,70	38,78	−0,08
6		15,0	10,3	12,8	38,87	38,84	+0,03
7		16,1	20,3	18,1	38,16	38,28	−0,12
8		15,5	21,3	18,2	38,29	38,27	+0,02
9		15,8	20,9	18,2	38,24	38,27	−0,03
10		15,6	21,0	18,1	38,43	38,28	+0,15

$$a = 38{,}60 - 0{,}105\,(\vartheta - 15).$$

Zink. WH Zink von G. v. Giesche's Erben.

Vers.-Nr.	Werthe v. z u. t	ϑ_0	ϑ_1	ϑ	a beobacht.	a berechn.	Differenz
1	$z = 70{,}73$mm $t = 90$ Sec.	15,5	11,9	—	40,46	40,49	−0,03
2		16,2	10,4	—	40,50	„	+0,01
3		16,3	10,5	—	40,42	„	−0,07
4		15,6	9,9	—	40,57	„	+0,08
5		14,8	10,7	—	40,50	„	+0,01
6		13,7	19,1	—	40,38	„	−0,11
7		14,5	21,5	—	40,46	„	−0,03
8		15,3	20,8	—	40,34	„	−0,15
9		16,6	21,6	—	40,62	„	+0,13
10		16,8	22,7	—	40,64	„	+0,15

Die Mittel aus den 5 ersten und aus den 5 letzten der beobachteten Werthe von a sind hier einander gerade gleich. Danach ist eine Abhängigkeit dieser Grösse von der Temperatur beim Zink nicht zu erkennen; es ist im Mittel:

$$a = 40{,}49.$$

Kupfer. Aus der Giesserei von C. Heckmann in Berlin; nach später vorgenommener Analyse phosphorhaltig.

Vers.-Nr.	Werthe v. z u. t	ϑ_0	ϑ_1	ϑ	a beobacht.	a berechn.	Differenz
1	t = 90 Secunden, z = 69,79 mm	15,5	20,1	21,4	50,77	51,13	−0,36
2		16,3	21,7	23,2	51,02	51,19	−0,17
3		17,8	23,4	25,0	51,29	51,24	+0,05
4		18,7	25,2	27,1	51,40	51,30	+0,10
5		20,2	25,8	27,4	51,31	51,31	0,00
6		20,7	15,0	13,3	51,02	50,90	+0,12
7		19,9	15,5	14,2	50,75	50,92	−0,17
8		19,8	14,6	13,1	50,79	50,89	−0,10
9		20,5	15,7	14,3	51,00	50,93	−0,07
10		19,8	14,6	13,1	50,56	50,89	−0,33
11	t = 65 Sec.	20,2	15,7	14,9	51,26	50,94	+0,32
12		19,5	15,8	15,1	51,05	50,95	+0,10
13		20,0	15,8	15,1	51,31	50,95	+0,36

$$a = 50{,}95 + 0{,}029\,(\vartheta - 15).$$

Der Temperaturcoëfficient ist hier, was auffallen kann, positiv, während er bei Zink gleich Null, bei allen anderen Metallen sich negativ ergeben hatte. Sein Werth ist freilich überall sehr unsicher, da er aus Versuchen berechnet ist, bei denen die Temperatur nur um wenige Grade verschieden war, und er nur dazu dienen sollte, die Messungen auf eine Temperatur zu reduciren. Doch auch Hr. Tait[1]) hat aus seinen Versuchen, bei denen die Temperatur bis 300° C. gesteigert wurde, geschlossen, dass wahrscheinlich beim Kupfer die Temperaturleitungsfähigkeit bei steigender Temperatur zunimmt, während sie beim Eisen abnimmt. Zwar gibt er an, dass auch Blei sich wie Kupfer verhält; er legt hierauf aber nur ein geringes Gewicht, da er das Blei nicht über 100° C. erwärmte, und diese Temperatur zu niedrig war, um die Aenderungen der Leitungsfähigkeit bei seiner Methode mit einiger Sicherheit zu zeigen.

Um die electrische Leitungsfähigkeit der Metalle zu messen, liessen wir aus den benutzten Würfeln Stäbe von der Länge einer Kante und einem quadratischen Querschnitt von 3 bis 5 mm Seite sägen und schleifen. Es wurde die

1) Tait, Edinb. Trans. **28.** p. 735. 1878.

Länge eines jeden Stabes, sein absolutes und specifisches Gewicht bestimmt, hieraus sein Querschnitt berechnet und dann die Methode angewandt, deren Theorie einer von uns früher entwickelt hat.[1])

Bei dieser Methode war aus dem Stabe, dessen Leitungsfähigkeit bestimmt werden sollte, einem Widerstandsetalon und einer Kette eine Schliessung zu bilden; es waren dann dem Stabe und dem Etalon Nebenleitungen zu geben, die die beiden Gewinde eines Differentialgalvanometers enthielten, und deren Widerstände messbar verändert werden konnten. Der Stab ruhte in einem Petroleumbade, durch ein Gewicht belastet, horizontal mit den vier Ecken einer seiner langen Flächen auf vier federnden, isolirten Metallplättchen, von welchen zwei zur Zu- und Ableitung des Stromes der aus zwei Daniell'schen Elementen bestehenden Kette dienten, während die beiden anderen mit den Drähten verbunden waren, die zu dem einen Gewinde des Galvanometers führten. Als Etalon wurde ein ungefähr 9 m langer, 1,3 mm dicker Kupferdraht benutzt, der bifilar zu einer Spirale aufgewunden war und ebenfalls in einem Petroleumbade sich befand. Jedes der beiden Gewinde des Galvanometers bestand aus zwei Theilen von ungleicher Grösse; die beiden grösseren Theile bildeten die Hauptrolle, die die eine Nadel des astatischen Paares umgab, und wurden bei den Versuchen von Strömen von entgegengesetzten Richtungen durchflossen; die beiden kleineren bildeten eine Hülfsrolle, die neben jener sich befand und um eine verticale Axe drehbar war; in ihnen hatten die Ströme gleiche Richtung. Wurde derselbe Strom durch die beiden Gewinde geleitet, so konnte die Hülfsrolle so eingestellt werden, dass die Nadel des Galvanometers keine Winkelablenkung zeigte. War diese Einstellung für einen Strom von gewisser Intensität bewirkt, so galt dieselbe aber nicht mehr für einen Strom von erheblich verschiedener Intensität infolge der seitlichen Verschiebung, welche die Nadel durch die Wirkung des Stromes erfuhr, und welche um so grösser sein musste, je grösser die Inten-

1) Kirchhoff, Berl. Ber. 1880. p. 601.

sität des Stromes war. Um den Fehler zu vermeiden, den dieser Umstand bei unseren Messungen hervorbringen konnte, regulirten wir die Stellung der Hülfsrolle mit Hülfe von Strömen, deren Intensität nicht sehr verschieden von der Intensität derjenigen war, die dort wirkten. Wir hatten die Einrichtung getroffen, dass durch Umlegen einer Wippe die dort zu benutzende und schon beschriebene Anordnung in eine andere verwandelt werden konnte, bei der der Strom der Kette nur einmal in zwei Zweige sich theilte, von denen der eine den Stab, den Etalon und den diese verbindenden Draht, der andere die beiden Gewinde des Galvanometers und die hinzugefügten Drähte enthielt. Bei dieser Anordnung wurde die Hülfsrolle eingestellt. Wurde nun die Wippe rückwärts umgelegt und zeigte sich auch dann keine Galvanometerablenkung, so hatten die Widerstände der beiden Nebenleitungen das gesuchte Verhältniss. Geändert konnte dieses werden mit Hülfe eines Siemens'schen Widerstandssatzes, der in der Nebenleitung des Etalons sich befand und gestattete, Widerstände von 0,1 bis 10000 S.-E. einzuführen. War der passende Widerstand dieser Nebenleitung gefunden, so wurde der der zweiten Nebenleitung um 0,5 oder um 1 S.-E. vergrössert und die entsprechende Vergrösserung des Widerstandes der ersten Nebenleitung bestimmt. Das Verhältniss dieser beiden Vergrösserungen war dann das Verhältniss der Widerstände des Stabes und des Etalons. Diese Bestimmungen liessen sich leicht und sicher ausführen, wenn die Belastung des Stabes nicht zu klein war und die Dauer der Ströme nicht zu kurz gewählt wurde. Die Temperaturen, für welche sie gelten, wurden an zwei Thermometern abgelesen, die in die Bäder tauchten, in denen der Stab und der Etalon sich befanden, und die mit Rührvorrichtungen versehen waren, welche durch einen kleinen Wassermotor in Bewegung erhalten werden konnten. Der Regel nach wurde das den Stab enthaltende Bad bis etwa 35° C. erwärmt und, während dasselbe von 30° bis auf die Zimmertemperatur unter fortwährendem Rühren sich abkühlte, eine Anzahl, meist 15, Widerstandsmessungen gemacht. Je drei von diesen wurden so schnell hintereinander ausgeführt, dass in den

Zwischenzeiten nur sehr kleine Temperaturänderungen, wenn überhaupt welche, sich zeigten; es wurden die Zeiten der Thermometerablesungen und der Widerstandseinstellungen notirt und mit ihrer Hülfe durch Interpolation die Temperaturen berechnet, die den gefundenen Widerständen entsprachen.

Um ein Urtheil über die Genauigkeit zu gewähren, die bei diesen Messungen erlangt ist, führen wir die Resultate der einzelnen Versuche an, die mit einem Bleistabe ausgeführt sind, bei dem grössere Differenzen, als bei irgend einem anderen der untersuchten Stäbe aufgetreten sind. Vorausgeschickt muss nur noch werden, dass der Widerstand des Elatons bei t^0 C. durch Vergleichung bei verschiedenen Temperaturen mit einem Siemens'schen Etalon nach der Methode der Wheatstone'schen Brücke sich ergeben hatte

$$= 0{,}1045\,\big(1 + \alpha(t - 15)\big)\ \text{S.-E., wo}\ \alpha = 0{,}003\,783.$$

Nr. des Versuchs	Temperatur t	Widerstand w_t beobachtet	Widerstand w_t berechnet	Differenz
1	29,23	0,001 239	0,001 239	0
2	28,97	1 238	1 238	0
3	28,84	1 238	1 237	+1
4	25,64	1 226	1 223	+3
5	25,57	1 224	1 222	+2
6	25,53	1 224	1 222	+2
7—9	23,30	1 209	1 212	−3
10—12	21,75	1 201	1 204	−3
13—15	19,15	1 196	1 192	+4

Die berechneten Werthe von w_t sind nach der Formel:

$$w_t = 0{,}001\,174\,\big(1 + \alpha(t - 15)\big), \qquad \alpha = 0{,}003\,893$$

ermittelt, die aus den beobachteten nach der Methode der kleinsten Quadrate abgeleitet ist.

Die Länge dieses Bleistabes, l, war 142,0 mm, sein absolutes Gewicht 41,67 g, seine Dichtigkeit bei 15° C. 11,294. Ist a die Seite seines quadratischen Querschnitts, so ergibt sich hieraus $a^2 = 26{,}00$ und, nach der schon citirten theo-

retischen Untersuchung[1]), die electrische Leitungsfähigkeit bei 15° C., $\varkappa_{15}$, diejenige des Quecksilbers bei 0° gleich 1 gesetzt:

$$= \frac{l - 0{,}7272\,a}{\varkappa_{15}\,a^2} = 4{,}530.$$

In der folgenden Tabelle sind die auf dieselbe Weise bestimmten Leitungsfähigkeiten, $\varkappa_{15}$, für die anderen untersuchten Stäbe enthalten. Hinzugefügt ist für jeden Stab die von uns ermittelte Dichtigkeit bei der Temperatur von 15° C., μ_{15}, und eine Angabe über die Lage, die seine Axe, bevor er ausgeschnitten war, in dem Metallwürfel gehabt hatte; dabei ist ein Coordinatensystem benutzt, dessen Axen mit drei Würfelkanten zusammenfallen, und zwar hatte bei den Versuchen, die über die Wärmeleitung des Würfels angestellt waren, die x-Axe die vertical aufwärts gekehrte Richtung, und die z-Axe ging von der Seitenfläche, die bespritzt wurde, nach der gegenüberliegenden. In einigen Fällen konnten wir nur Grenzen für die betreffenden Coordinaten anführen.

Metalle	Stab-Nr.	Lage des Stabes im Metallwürfel			$\varkappa_{15}$	μ_{15}
Eisen I	1	$x=137$	y zwischen 3 u. 20	$z=0-140$	6,744	7,800
	2		wie 1		6,735	7,810
	3	$x=0-140$	$y=73$	$z=73$	6,708	7,764
	4	$x=0-140$	$y=73$	$z=65$	6,643	7,778
	5	$x=63$	$y=78$	$z=0-140$	6,803	7,789
Eisen II	1	$x=137$	$y=0-140$	z zw. 120 u. 137	4,121	7,815
	2		wie 1		4,151	7,816
	3	$x=65$	$y=65$	$z=0-140$	4,082	7,818
	4	$x=65$	$y=72$	$z=0-140$	4,037	—
Eisen III	1	$x=137$	$y=0-140$	z zw. 120 u. 137	6,871	7,836
	2		wie 1		7,119	7,832
	3	$x=65$	$y=72$	$z=0-140$	6,577	7,821
	4	$x=65$	$y=65$	$z=0-140$	6,561	7,821
Blei	1	$x=137$	$y=0-140$	z zw. 120 u. 137	4,538	11,310
	2		wie 1		4,530	11,294
	3		wie 1		4,527	—
	4	$x=65$	$y=65$	$z=0-140$	4,568	11,324
	5	$x=65$	$y=72$	$z=0-140$	4,569	11,315

1) G. Kirchhoff, Berl. Ber. 1880. p. 601.

Digitized by Google

Metalle	Stab-Nr.	Lage des Stabes im Metallwürfel			$\varkappa_{15}$	μ_{15}
Zinn	1	$x=137$	$y=0-140$	z zw. 120 u. 137	7,938	7,309
	2		wie 1		8,032	7,308
	3		wie 1		7,896	—
	4	$x=65$	$y=65$	$z=0-140$	8,837	7,306
	5	$x=65$	$y=72$	$z=0-140$	8,808	7,306
Zink	1	$x=137$	y zwischen 3 u. 20	$z=0-140$	14,64	7,187
	2		wie 1		14,50	7,185
	3		wie 1		14,28	—
	4	$x=68$	$y=65$	$z=0-140$	14,80	7,155
	5	$x=68$	$y=72$	$z=32-140$	14,85	7,161
Kupfer	1	$x=137$	y zwisch. 3 u. 20	$z=0-140$	21,67	8,891
	2		wie 1		22,23	8,886
	3		wie 1		21,42	—
	4	$x=90$	$y=50$	$z=0-140$	24,04	8,882
	5	$x=69$	$y=67$	$z=0-140$	24,06	8,888
	6	$x=69$	$y=73$	$z=0-140$	24,01	8,886

Wie aus dieser Tabelle ersichtlich ist, weichen die Werthe der Leitungsfähigkeit für die verschiedenen Stäbe desselben Metalls sehr erheblich von einander ab, während die Dichtigkeiten nur unbedeutende Unterschiede darbieten. Der Mangel an Homogenität, der hierin sich zeigt, trat auffallender noch bei Versuchen hervor, bei welchen wir die electrische Leitungsfähigkeit verschiedener Theile derselben Stäbe gemessen haben. Es wurde bei diesen der zu untersuchende Stab stückweise verkürzt, nach jeder Verkürzung sein Widerstand gemessen und aus dem Widerstande, der Länge und dem aus dem Gewichte ermittelten Querschnitt vor und nach jeder Verkürzung die Leitungsfähigkeit des abgetrennten Stückes berechnet. So ergab sich:

für den Kupferstab Nr. 6

für $z=0-10{,}1$	10,1 - 20,2	20,2—30,1	30,1—40,1	40,1—50,1	50,1—60,2
$\varkappa_{15}=$ 20,98	21,86	22,75	23,83	25,33	26,39

für $z=60{,}2-70{,}2$	70,2—140,2
$\varkappa_{15}=$ 26,18	24,25

für den Zinnstab Nr. 5

für $z=0$—10,3	10,3—20,5	20,5—30,5	30,5—50,5	50,5—70,4	70,4—140,4
$\varkappa_{15}=$ 9,501	8,876	8,943	9,036	8,574	8,760

für den Zinnstab Nr. 4

für z =	130,3—140,4	109,8—130,3	69,4—109,8	0—69,4
$\varkappa_{15}$ =	9,139	8,908	8,806	8,798

für den Eisenstab III Nr. 3

für z =	0—20,3	20,3—50,1	50,1—70,9	70,9—140,2
$\varkappa_{15}$ =	6,841	6,829	6,236	6,510

für den Zinkstab Nr. 4

für z =	0—19,9	19,9—39,9	39,9—59,9	59,9—70,1	70,1—140,3
$\varkappa_{15}$ =	14,43	14,54	14,74	14,72	15,02

für den Bleistab Nr. 4.

für z =	0—19,7	19,7—39,4	39,4—59,2	59,2—69,1	69,1—140,6
$\varkappa_{15}$ =	4,643	4,677	4,517	4,461	4,539

Eine Controle für diese Zahlen erhält man, indem man durch Mittelnehmen aus ihnen die mittleren Leitungsfähigkeiten der einzelnen Stäbe berechnet und diese vergleicht mit den direct gefundenen Werthen derselben. Die Mittel sind:

24,08 8,847 8,840 6,586 14,81 4,565

und die direct gemessenen Leitungsfähigkeiten, der obigen Tabelle zufolge:

24,01 8,808 8,837 6,577 14,80 4,568

Wie man sieht, steigen bei dem Kupferstabe die Differenzen der Leitungsfähigkeit bis zu 25 Proc. ihres Werthes. Wegen Mangels an Homogenität der benutzten Würfel erlauben daher unsere Versuche nicht mit der Sicherheit, die zu erreichen wir gehofft hatten, die Frage zu entscheiden, ob das Verhältniss der Leitungsfähigkeiten für Wärme und Electricität bei den untersuchten Metallen ein constantes ist, da die Mittelwerthe der beiden Leitungsfähigkeiten, welche unsere Methoden ergeben, von verschiedener Art sind. Will man aus den Versuchen mit der grösst möglichen Wahrscheinlichkeit die Frage beantworten, so muss man ohne Zweifel die für die Wärmeleitungsfähigkeit gefundenen Werthe mit denjenigen Werthen der electrischen Leitungsfähigkeit combiniren, welche für Stäbe gelten, die aus den Würfeln nahe der Mitte in der Richtung der z-Axe ausgeschnitten sind. Die folgende Zusammenstellung enthält für diese Stäbe die Mittel der electrischen Leitungsfähigkeiten $\varkappa_{15}$, die Dich-

tigkeiten μ_{15}, die specifischen Wärmen nach Bède[1]) s_{15}, die Temperaturleitungsfähigkeiten a_{15}, die Wärmeleitungsfähigkeiten k_{15} und die Verhältnisse der Leitungsfähigkeiten für Wärme und Electricität, alles für 15° C.

Metalle	$\varkappa_{15}$	μ_{15}	s_{15}	a_{15}	k_{15}	$\frac{k_{15}}{\varkappa_{15}}$
Eisen I. Stab 5	6,803	7,789	0,1074	16,94	14,18	2,08
Eisen II. Stab 3 u. 4	4,060	7,818	0,1074	11,48	9,64	2,37
Eisen III. Stab 3 u. 4	6,569	7,821	0,1074	16,37	13,75	2,09
Blei. Stab 4 u. 5	4,569	11,320	0,0292	23,99	7,93	1,74
Zinn. Stab 4 u. 5	8,823	7,306	0,0513	38,60	14,46	1,64
Zink. Stab 4 u. 5	14,83	7,158	0,0878	40,49	25,45	1,72
Kupfer. Stab 5 u. 6	24,04	8,887	0,0917	50,95	41,52	1,73

Die Zahlen der letzten Columne scheinen zu zeigen, dass das Verhältniss der beiden Leitungsfähigkeiten für Wärme und Electricität im allgemeinen bei den verschiedenen Metallen denselben Werth besitzt, beim Eisen aber ein anderes ist. Vielleicht hängt diese Ausnahmestellung des Eisens mit seinen magnetischen Eigenschaften zusammen.[2])

Zu diesem Schlusse waren wir gekommen, als eine Arbeit[3]) von Hrn. H. F. Weber in Zürich erschien, die auf denselben Gegenstand sich bezieht und zu einem wesentlich anderen Resultate gelangt. Hr. Weber findet nämlich, dass das Verhältniss zwischen den Leitungsfähigkeiten für Wärme und Electricität bei den Metallen nicht constant ist, sondern eine lineare Function des Productes aus specifischer Wärme und Dichtigkeit oder der „specifischen Wärme der Volumeneinheit", wie er dieses Product nennt. Bei Zugrundelegung gewisser, von den unserigen theilweise verschiedener Einheiten erhält er:

1) Bède, Fortschritte der Physik. p. 379. 1855.

2) Einige Versuche, die wir über das magnetische Verhalten der drei Eisensorten angestellt haben, zeigten, dass die Coërcitivkraft bei den Sorten I und III, für die das Verhältniss $k/\varkappa$ das gleiche war, denselben Werth besass, bei der Sorte II aber, für welche $k/\varkappa$ erheblich grösser sich ergeben hatte, viel bedeutender war.

3) H. F. Weber, Monatsber. der Acad. der Wissensch. zu Berlin, Mai 1880.

$$\frac{k_0}{\varkappa_0} = 0{,}0877 \,.\, 10^4 + 0.1360 \,.\, 10^4 c_0 ,$$

wo k_0 die Leitungsfähigkeit für Wärme, $\varkappa_0$ diejenige für Electricität und c_0 die specifische Wärme der Volumeneinheit für 0° C. bezeichnet, und diese Gleichung stellt mit überraschender Genauigkeit seine an 10 verschiedenen Metallen ausgeführten Messungen dar, bei denen c_0 von 0,827 bis 0,293 variirt.

Um wo möglich den Grund der auffallenden Abweichungen unserer Versuchsresultate von dem Weber'schen Gesetze zu finden, haben wir zwei der von uns benutzten Metalle, nämlich Zink und Blei, einer weiteren Untersuchung unterworfen. Wir wählten diese Metalle, weil bei ihnen der Mangel an Homogenität sich weniger gross, als bei den übrigen (abgesehen vom Eisen) gezeigt hatte, und zugleich die specifische Wärme der Volumeneinheit bei ihnen recht verschiedene Werthe besitzt.

Wir veranlassten zunächst eine chemische Analyse derselben, die in dem Laboratorium der landwirthschaftlichen Academie zu Berlin unter Leitung des Hrn. Landolt ausgeführt ist. An fremden Bestandtheilen ergaben sich dabei im Zink:

Zinn	0,9406 Proc.	Arsen	0,0283 Proc.
Blei	0,7212 „	Cadmium . . .	0,0099 „
Kupfer	0,0785 „	Eisen	0,0061 „
Antimon	0,0313 „		

und quantitativ nicht bestimmbare Spuren von Mangan und Schwefel; im Blei:

Antimon	0,1399 Proc.	Eisen	0,0032 Proc.
Kupfer	0,0515 „	Wismuth . . .	0,0027 „
Zink	0,0222 „	Cadmium . . .	0,0023 „

und quantitativ nicht bestimmbare Spuren von Silber, Mangan und Arsen.

Hr. Weber hat sein Gesetz nur für metallische Körper aufgestellt; wir hatten es für möglich gehalten, dass in unseren Würfeln von Zink und Blei so viel von nicht-metallischen Körpern sich befände, das infolge hiervon das Weber'sche Gesetz bei ihnen nicht zuträfe; diese Vermuthung ist als durch die Analyse widerlegt anzusehen.

Wir haben ferner die specifische Wärme unserer beiden Metalle mit Hülfe des Bunsen'schen Eiscalorimeters bestimmt, um die Gültigkeit der Bède'schen Angaben für dieselben zu controliren. Um die specifische Wärme bei 15° C. berechnen zu können, erwärmten wir den zu untersuchenden Körper, bevor er in das Calorimeter gebracht wurde, bei einigen Versuchen auf die Temperatur der Dämpfe siedenden Wassers, bei anderen auf eine niedrigere, scharf messbare Temperatur. Wir haben hierbei eine Methode benutzt, ein Wasserbad längere Zeit auf einer constanten Temperatur zu erhalten, die sich als recht zweckmässig erwiesen hat, und die deshalb beschrieben werden möge.

Das warme Wasser befand sich in einem oben mit einer Abflussröhre versehenen, cylindrischen Gefäss von Zinkblech von etwa 25 cm Höhe und 20 cm Weite, das doppelte Wandungen besass, deren Zwischenraum mit gebrannter Infusorienerde ausgefüllt war. In ihm war eine rotirende Rührvorrichtung angebracht, die durch einen Wassermotor in Bewegung erhalten wurde und bewirkte, dass eintretende Temperaturverschiedenheiten sehr schnell sich ausgleichen mussten. Ferner tauchten in das Wasser, vor der Berührung mit ihm durch ein Messingröhrchen geschützt, die Löthstellen gerader oder ungerader Ordnungszahl einer Thermosäule, die aus Eisen- und Neusilberdrähten bestand, und deren übrige Löthstellen durch Schnee auf 0° C. erhalten wurden. Die Löthstellen einer zweiten Thermosäule, die aus eben solchen Drähten bestand, aber weniger Elemente enthielt, tauchten in ähnlicher Weise einerseits in einen von den Dämpfen siedenden Wassers umspülten Raum, andererseits in Schnee. Diese beiden Thermosäulen waren mit einem sehr empfindlichen, aperiodischen Galvanometer so zu einem Kreise verbunden, dass sie einander entgegenwirkten. Durch einen Kautschukschlauch, der mit Hülfe einer Klemmvorrichtung leicht geschlossen und geöffnet werden konnte, communicirte das Zinkgefäss mit einem höher stehenden Kessel, welcher siedendes Wasser enthielt. Durch Handhabung dieser Klemmvorrichtung suchte der Beobachter am Galvanometer die Nadel in der-

jenigen Stellung zu erhalten, die sie bei geöffnetem Kreise hatte, und das gelang leicht soweit, dass die Ablenkung nie mehr als einige wenige Scalentheile betrug; eine solche Ablenkung entsprach, wenn der Barometerstand derselbe blieb, einer Temperaturänderung des Wassers von weniger als 0,01° C. Gemessen wurde die Temperatur des Wassers an einem Luftthermometer, dessen Gefäss in demselben sich befand. Um eine Temperatur von etwa 50° C. zu erhalten, wurde einerseits eine Thermosäule von zwei Elementen, andererseits ein einzelnes Element benutzt; um dem Wasser eine Temperatur von etwa 67° C. zu geben, mussten Thermosäulen von drei und zwei Elementen angewandt werden.[1])

So fanden wir für Zink:

$$s_t = 0{,}091\,71\,(1 + 0{,}000\,27\,t)$$

und für Blei:

$$s_t = 0{,}030\,14\,(1 + 0{,}000\,54\,t),$$

wenn die mittlere specifische Wärme des Wassers zwischen 0 und 100° C. als Einheit angenommen wird. Daraus folgt die specifische Wärme bei 15° C., s_{15}:

$$\text{für Zink} = 0{,}0921, \quad \text{für Blei} = 0{,}0304,$$

während sie nach Bède:

$$= 0{,}0878 \quad \text{und} \quad = 0{,}0292$$

sein sollte. Obwohl jene Zahlen von diesen nicht unerheblich abweichen, so ergeben doch die einen wie die anderen das Verhältniss $k_{15}/\varkappa_{15}$ als nahe gleich für die beiden Metalle.

Wir stellen in der folgenden Tafel die von Hrn. Weber für Zink und Blei gemachten Angaben mit den entsprechenden von uns gefundenen Werthen zusammen, die auf die von Hrn. Weber benutzten Einheiten reducirt sind, indem die Leitungsfähigkeit des Quecksilbers $= 1{,}047 \cdot 10^{-5}$, wie er sie gefunden hatte, gesetzt ist.

1) Eine solche Anordnung würde sehr zweckmässig sein zur Prüfung der von Hrn. Avenarius aufgestellten Beziehung zwischen der electromotorischen Kraft einer Thermokette und den Temperaturen ihrer Löthstellen.

	Zink		Blei	
	Weber	K. und H.	Weber	K. und H.
c_0	0,662	0,657	0,340	0,342
k_0	0,3056	0,2662	0,0719	0,0853
$\varkappa_0$	$17{,}43 \cdot 10^{-5}$	$16{,}41 \cdot 10^{-5}$	$5{,}351 \cdot 10^{-5}$	$5{,}082 \cdot 10^{-5}$
$k_0/\varkappa_0$	$0{,}1753 \cdot 10^4$	$0{,}1622 \cdot 10^4$	$0.1345 \cdot 10^4$	$0{,}1678 \cdot 10^4$

Den Grund der Unterschiede, die hier sich zeigen, haben wir in unserer Arbeit nicht finden können. Ob die Versuche und Rechnungen, durch welche Hr. Weber zu seinen Resultaten gelangt ist, einwurfsfrei sind, können wir nicht beurtheilen, da der Auszug aus seiner Arbeit, der allein veröffentlicht ist, die Handhaben hierzu nicht darbietet. Nicht gerechtfertigt aber finden wir die Art, wie Hr. Weber die Zahlen, die Hr. F. Neumann[1]) bei seinen Versuchen über die Wärmeleitung in Metallen erhalten hat, als Bestätigung seiner eigenen hinstellt. Aus jenen Zahlen berechnet er die Constanten a und b seiner Formel:

$$\frac{k}{\varkappa} = a + b\,.\,c.$$

Die absoluten Werthe derselben lassen einen Vergleich mit den aus seinen eigenen Versuchen abgeleiteten nicht zu, da Hr. Neumann für die electrischen Leitungsfähigkeiten eine nicht genau bestimmbare Einheit benutzt hat; das Verhältniss beider, das von dieser Einheit unabhängig ist, findet er nach Neumann = 1,545, während seine eigenen Versuche es = 1,550 ergeben hatten. Die fast völlige Gleichheit dieser Zahlen scheint in schlagender Weise den Ausspruch des Hrn. Weber zu rechtfertigen, dass die Ergebnisse des Hrn. Neumann in guter Uebereinstimmung mit den seinigen sind, und eine wichtige Bestätigung der letzteren zu gewähren. Erwägt man aber, auf welchem Wege die Zahl 1,545 berechnet ist, und mit wie geringer Genauigkeit die Neumann'schen Resultate durch die Weber'sche Formel dargestellt werden, so zeigt sich jene Gleichheit als ein Zufall, dem eine Bedeutung nicht beizulegen ist. Die Neumann'schen Versuche beziehen sich auf die Metalle:

1) Neumann, Ann. de chim. et de phys. (3) **66.** p. 185. 1862.

Kupfer, Messing, Neusilber, Eisen und Zink

und ergeben für das Verhältniss $k/\varkappa$ die Werthe[1]):

17,5 19,8 19,9 18,9 17,1.

Als entsprechende Werthe von c benutzt Hr. Weber:

0,83 0,80 0,80 0,84 0,67.

Für die vier ersten Metalle setzt er nun $k/\varkappa$ und c gleich den Mittelwerthen 19,05 und 0,82 und berechnet aus diesen und den für Zink angegebenen Zahlen a und b. Er findet so $a = 8{,}4$, $b = 13{,}0$, woraus er schliesst $b/a = 1{,}545$. Berechnet man aber rückwärts mit diesen Werthen von a und b das Verhältniss $k/\varkappa$ für die fünf Metalle, so ergibt sich:

19,2 18,8 18,8 19,3 17,1.

Bei der Grösse der Differenzen zwischen diesen Zahlen und den von Hrn. Neumann gefundenen ist auf die Uebereinstimmung der Verhältnisse 1,545 und 1,550 ein Gewicht nicht zu legen. Aus den eigenen Versuchen hat Hr. Weber die Werthe von a und b nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet; behandelt man die Neumann'schen Versuche ebenso, so ergibt sich aus ihnen $b/a = 0{,}84$ statt $= 1{,}550$.

III. *Ueber das Leitungsvermögen der Metalle für Wärme und Electricität;* *von L. Lorenz in Kopenhagen.*

Die theoretischen Betrachtungen, welche der einen der beiden Methoden, durch welche ich das Leitungsvermögen verschiedener Metalle für die Wärme zu bestimmen versucht habe, zu Grunde liegen, sind folgende.

Man denke sich eine Stange an dem einen Ende erwärmt. In einer von einem willkürlichen Punkte innerhalb der Stange gerechneten Entfernung x sei die variable Temperatur u_x, wobei der Nullpunkt der Temperaturscala von

1) Dieses ist die Angabe von Hrn. Weber; statt der Zahl 17,5 steht in der Abhandlung des Hrn. Neumann 17,6, und die Division der dort angeführten Leitungsfähigkeiten gibt 17,8.

der constant angenommenen Temperatur der Umgebungen gerechnet ist. So sind u_o, u_l, $\ldots u_{nl}$ die Temperaturen in $n+1$, um die Länge l voneinander entfernten Punkte der Stange.

Derjenige Theil der Stange, welcher zwischen zwei $x = \frac{1}{2}l$ und $x = (n-\frac{1}{2})\,l$ entsprechenden Schnitten gelegen ist, wird von der einen Seite durch Leitung in der Zeiteinheit die Wärmemenge $kq\,(u_o - u_l)/l$ empfangen, wenn k das Leitungsvermögen für die Wärme und q der Querschnitt der Stange ist, während zur anderen Seite die Wärmemenge $kq\,(u_{(n-1)l} - u_{nl})/l$ abgeleitet wird. Wenn also:

$$u_o - u_l - u_{(n-1)l} + u_{nl} = \Delta$$

gesetzt wird, so ist $kq\Delta$ die von dem betrachteten Theile der Stange in jeder Zeiteinheit empfangene Wärmemenge, welche theils zur Erwärmung des Metalles verbraucht, theils zu den Umgebungen abgeleitet wird.

Das betrachtete Stück der Stange hat die Länge $(n-1)l$ und kann in $n-1$ gleich grosse Theile zerlegt gedacht werden. Die Erwärmung eines jeden dieser Theile um einen Grad erfordert $c\delta q\,l$ Wärmeeinheiten, wenn durch c die Wärmecapacität und durch δ die Dichtigkeit des Metalles bezeichnet wird, und da die der Zeiteinheit entsprechende Temperaturerhöhung in dem Mittelpunkt jedes dieser Theile gleich du_l/dt, du_{2l}/dt, $\ldots du_{(n-1)l}/dt$ ist, so wird die in der Zeiteinheit zur Erwärmung der $n-1$ Theilchen erforderliche Wärmemenge durch $c\delta q\,l\,(d\Sigma/dt)$ ausgedrückt werden können, wenn:

$$u_l + u_{2l} + \ldots u_{(n-1)l} = \Sigma$$

gesetzt wird.

Die an die Umgebung abgegebene Wärmemenge ist eine Funktion der Temperatur, und annähernd kann dieselbe als eine Funktion der mittleren Temperatur $\Sigma/(n-1)$ betrachtet werden, wenn vorausgesetzt wird, dass die Temperaturen der verschiedenen Theilchen nicht sehr verschieden sind.

Wir erhalten demnach die Gleichung:

$$\frac{kq}{l}\Delta = c\delta q l \frac{d\Sigma}{dt} + f(\Sigma). \tag{1}$$

Wenn also zunächst die Stange an dem einen Ende erwärmt wird, während man den zeitlichen Verlauf von Δ und Σ unmittelbar (mittelst thermoelectrischer Elemente) beobachtet, und wenn man nachher mit der Erwärmung aufhört, wodurch Δ bald in einen anderen sehr kleinen Werth Δ' übergeht, während Σ aufs neue die früher beobachteten Werthe rückwärts durchläuft, so wird für die letztere Beobachtungsreihe die Gleichung:

$$\frac{kq}{l}\Delta' = c\delta q\, l \frac{d\Sigma'}{dt} + f(\Sigma')$$

erhalten. Aus diesen beiden Gleichungen ergibt sich durch Subtraction für $\Sigma' = \Sigma$:

$$\frac{kq}{l}(\Delta - \Delta') = c\delta q\, l \left(\frac{d\Sigma}{dt} - \frac{d\Sigma'}{dt}\right),$$

wo $d\Sigma/dt$ positiv und $d\Sigma'/dt$ negativ ist. Es wird also aus einer einzelnen Beobachtungsreihe eine Reihe Bestimmungen von $(c\delta/k)\, l^2$ hervorgehen.

Diese Methode kann noch ein wenig genauer gemacht werden. Um dieses nachzuweisen, und um zugleich Einsicht in die Grösse der Fehler, welche aus den nur annähernd richtigen Voraussetzungen der obigen Berechnung entspringen mögen, zu erlangen, wird es indessen nothwendig sein, zu der Differentialgleichung für die Wärmebewegung in einer Stange zurückzugehen, nämlich:

$$\frac{d}{dx} kq \frac{du}{dx} = c\delta q \frac{du}{dt} + phu, \tag{2}$$

wo p der Perimeter der Stange und h der Coëfficient der äusseren Wärmeleitung ist. Alle Coëfficienten müssen hier als Functionen von u betrachtet werden, allein wenn die Temperatur u und deren Aenderungen als klein vorausgesetzt werden, so wird mit genügender Annäherung gesetzt werden können:

$$\frac{c\delta}{k} = a_0(1+\alpha u),\ \frac{ph}{kq} = b_0(1+\beta u),\ kq = k_0 q_0 e^{\gamma u},$$

indem diese neu eingeführten Coëfficienten als constant betrachtet werden. Die Differentialgleichung wird alsdann:

$$\frac{d^2u}{dx^2} = a_0(1+\alpha u)\frac{du}{dt} + b_0(1+\beta u)u - \gamma\left(\frac{du}{dx}\right)^2, \tag{3}$$

Man sieht leicht, dass:

$$\int_0^{(n-1)l} dx \int_x^{x+l} dx \frac{d^2u}{dx^2} = u_0 - u_l - u_{(n-1)l} + u_{nl} = \Delta$$

ist. Ferner ergibt sich für eine beliebige Function f:

$$\int_0^{(n-1)l} dx \int_x^{x+l} dx f(x) = l^2\left(f(l) + f(2l) + \ldots f((n-1)l)\right)$$
$$+ \frac{l^2}{12}\left(f(nl) - f((n-1)l) - f(l) + f(0)\right) + \cdots,$$

wo der Ausdruck rechter Hand auch in:

$$l^2\left(f(\tfrac{11}{12}l) + f(2l) + \ldots f((n-2)l) + f((n-\tfrac{11}{12})l)\right) + \cdots$$

umgebildet werden kann.

Mit einer kleinen Aenderung der früheren Bedeutung von Σ, nämlich in:

$$\Sigma = u_{\frac{1}{12}l} + u_{2l} + \ldots u_{(n-2)l} + u_{(n-\frac{11}{12})l}, \tag{4}$$

erhalten wir demnach aus (3) durch die angegebene doppelte Integration annäherungsweise:

$$\Delta = a_0 l^2 \frac{d\Sigma}{dt} + b_0 l^2 \Sigma + \int_0^{(n-1)l} dx \int_x^{x+l} dx \left(a_0 \alpha u \frac{du}{dt} + b_0 \beta u^2 - \gamma\left(\frac{du}{dx}\right)^2\right). \tag{5}$$

Das letztere Integral wird, wenn die Werthe von u nur klein sind, als eine gegen die übrigen Glieder der Gleichung sehr kleine Grösse betrachtet werden können. Die Berechnung dieses Integrals kann deshalb mit genügender Annäherung mittelst der einfachen Differentialgleichung:

$$\frac{d^2u}{dx^2} = a_0 \frac{du}{dt} + b_0 u$$

ausgeführt werden, indem diese Gleichung unter den bei den Versuchen stattfindenden Bedingungen integrirt wird. Es muss dabei bemerkt werden, dass die Erwärmung der Stange so geleitet wird, dass Δ sich während der Messungen nahezu constant hält. Diese Bedingung wird durch ein Integral von der Form:

$$u = Ae^{x\sqrt{b_0}} + Be^{-x\sqrt{b_0}} + Ce^{-\frac{b_0}{a_0}t}$$

befriedigt sein, und wenn schon auch andere Formen von Integralen hier möglich sind, so darf doch angenommen

werden, dass der obige Ausdruck im wesentlichen den Temperaturzustand der Stange während der Messungen wird darstellen können.

Der Anfangspunkt, in welchem die Temperatur u_0 gemessen, ist in der Entfernung $\frac{1}{2}l$ vom Stabende gelegen. Da die Wärmeabgabe am Ende der Stange nur klein ist, wird deshalb annähernd $du/dx = 0$ für $x = -\frac{1}{2}l$ gesetzt werden können.

Man kann jetzt die Constanten eliminiren, wonach man findet:

$$\int_0^{(n-1)l} dx \int_x^{x+l} dx\, u^2 = l^2 \frac{\Sigma^2}{n-1} + l^2 \Delta^2 f,$$

$$\int_0^{(n-1)l} dx \int_x^{x+l} dx \left(\frac{du}{dx}\right)^2 = \Delta^2 g,$$

indem f und g gewisse, allein von $l^2 b_0$ abhängige Zahlen sind.

Für:

$l^2 b_0 =$	0,01	0,0225	0,04	0,09	0,16

erhalten f und g die folgenden Werthe:

$f =$	11,08	9,34	7,66	4,86	3,05
$g =$	3,13	2,78	2,40	1,76	1,33,

welche Werthe sehr nahe durch die empirischen Formeln:

$$f = \frac{68}{5 + 100 l^2 b_0}, \quad g = \frac{34}{10 + 100 l^2 b_0}$$

ausgedrückt werden können.

Wird ferner:

$$f b_0 l^2 \beta - g\gamma = \eta, \quad a_0 \left(1 + \frac{\Sigma}{n-1} \alpha\right) = a, \quad b_0 \left(1 + \frac{\Sigma}{n-1} \beta\right) = b$$

gesetzt, indem also a und b die der mittleren Temperatur $\Sigma/(n-1)$ entsprechenden Werthe von $c\delta/k$ und ph/kq sind, so erhält die Gleichung (5) die einfache Form:

$$\Delta(1 - \eta\Delta) = a l^2 \frac{d\Sigma}{dt} + b l^2 \Sigma. \tag{6}$$

Da alle die in η eingehenden Grössen aus den Versuchen selbst hergeleitet werden können, habe ich die in dem Gliede $\eta\Delta$ enthaltene Correction für alle meine Versuche berechnen können, und es hat sich alsdann gezeigt, dass für alle besser

Digitized by Google

leitende Metalle diese Correction ohne Belang ist. Dasselbe gilt auch für das schlecht leitende Neusilber, indem hier γ ausnahmsweise einen positiven Werth annimmt, dagegen beträgt die Correction für Antimon bei meinen Versuchen gegen 5 Procent, und für Wimuth sogar gegen 10 Procent, um welchen Bruchtheil der gefundene Werth von a kleiner gemacht werden muss.

Indem also $\eta \Delta$ gleich 0 gesetzt wird, erhalten wir, wenn die Versuche wie oben angegeben ausgeführt werden, zur Berechnung von a die Gleichung:

$$a l^2 = \frac{\Delta - \Delta'}{\frac{d\Sigma}{dt} - \frac{d\Sigma'}{dt}}. \tag{7}$$

Es muss noch bemerkt werden, dass aus den Versuchen die Werthe von $d\Sigma/dt$ nicht unmittelbar hervorgehen. Die Versuche sind so angestellt, dass die, gegebenen Werthen von Σ, wie Σ_0, Σ_1, Σ_2, ..., entsprechenden Zeitmomente t_0, t_1, t_2, ... bestimmt werden, indem die Σ mit constanten Differenzen zu- oder abnehmen. Wenn t der dem $\Sigma = (\Sigma_{m-1} + \Sigma_m)/2$ entsprechende Zeitmoment ist, so hat man:

$$\frac{d\Sigma}{dt} = \frac{\Sigma_m - \Sigma_{m-1}}{t_m - t_{m-1}} \left(1 + \frac{1}{12} \frac{b^2}{a^2} (t_m - t_{m-1})^2 + .. \right), \tag{8}$$

wo schon das zweite Glied der Reihenentwickelung in meinen Versuchen nur einen äusserst kleinen Werth erreicht. Dasselbe wird doch immer mit in Rechnung gezogen werden.

Die zu meinen Untersuchungen verwendeten Metalle waren: Kupfer, Magnesium, Aluminium, Cadmium, Eisen, Zinn, Blei, Antimon und Wismuth, und von Legirungen rothes und gelbes Messing und Neusilber. Aus diesen Metallen liess ich cylindrische Stangen verfertigen, die 30 cm in der Länge und 1,5 cm im Durchmesser hielten. Diese Stangen wurden mit einer Reihe von sehr feinen, nur 0,4 mm weiten Löchern durchbohrt, von welchen eins, das besonders für die Messungen der electrischen Widerstände bestimmt war, 1 cm von dem einen Ende der Stange entfernt

war, während in derselben Entfernung vom anderen Ende der Stange eine Reihe von 9, um 2 cm von einander entfernten, ähnlichen Löchern anfingen, welche Löcher ich durch 0, 1, 2, ... 8 bezeichnen werde. Alle diese Löcher waren parallel und durch die Mitte der Stange gebohrt. Ausserdem war noch ein Loch zwischen 0 und 1, $\frac{1}{8}$ cm von 1 entfernt, sowie zwischen 7 und 8, $\frac{1}{8}$ cm von 7 entfernt, senkrecht zu den anderen Löchern und ein wenig excentrisch gebohrt. Ich werde diese beiden Löcher mit 1′ und 7′ bezeichnen.

In diesen Löchern wurden die Thermoelemente angebracht. Sie bestanden in der Regel aus einem 0,1 mm dicken Kupferdraht und einem 0,3 mm dicken Neusilberdraht. Die Löthstelle war mit einigen von der Seide des übersponnenen Kupferdrahtes abgewickelten Fäden umwickelt, während der dickere Uebergang des Neusilberdrahtes, wenn der Kupferdraht durch das Loch hindurch gezogen war, einen Vorsprung bildete, wodurch die Löthstelle gerade mitten in der Stange festgehalten wurde. Das Thermoelement war von der Stange vollständig isolirt, was jedesmal besonders untersucht wurde.

Zu den beiden Löchern 0 und 1, sammt 7 und 8, wurden thermoelectrische Doppelelemente benutzt, welche aus kurzen, mit den beiden Enden an Kupferdrähten angelötheten Neusilberdrähten bestanden. Diese Doppelelemente gaben also die Temperaturdifferenzen der Löcher 0 und 1, 7 und 8 an. Ausserdem wurden noch die von 0 und 7 kommenden Kupferdrähte dieser Elemente zusammengelöthet, sodass die thermoelectrische Differenz der beiden von 1 und 8 kommenden Kupferdrähte der in der obigen Rechnung durch Δ bezeichneten Temperaturdifferenz entspricht.

Ferner wurden sieben Thermoelemente in den sieben Löchern 1′, 2, 3 ... 6, 7′ angebracht und zu einer Kette verbunden, in der Weise, dass alle ausserhalb der Stange befindlichen Löthstellen während der Versuche in einem besonderen Raum, welcher auf der Temperatur der Umgebung gehalten wurde, angebracht waren. Die electrische Differenz

der Endpunkte dieser Kette entsprach also der in der Gleichung (4) durch Σ bezeichneten Temperatursumme.

Die beiden von 8 und 1′ kommenden Kupferdrähte waren an einen 1 mm dicken Kupferdraht *G* (Taf. III Fig. 1) angelöthet, während der von 1 kommende Kupferdraht mit dem Drahte *D* und der von 7′ kommende Neusilberdraht mit *S* verbunden war. Die electrischen Differenzen zwischen *G* und *D* und zwischen *G* und *S* entsprachen also den zu messenden Temperaturgrössen Δ und Σ.

Die Stange wurde danach in den in der Figur dargestellten Erwärmungsapparat eingesetzt. Derselbe bestand aus einem geschlossenen Cylinder *A* (47 cm lang, 10,5 cm im Durchmesser), durch welchen ein an beiden Enden offenes, 4,3 cm weites Rohr *B* hindurch ging, alles aus Messing und mit starken Wanddicken. Dieser Apparat wurde entweder durch einen von *a* nach *b* gehenden Wasserstrom auf der Temperatur der Wasserleitung gehalten oder durch einen von *b* nach *a* geleiteten Dampfstrom auf 100° erwärmt. Die Stange war in das innere Rohr mittelst zwei Korkpfropfen eingesetzt, ein dritter, nicht dicht schliessender Korkpfropfen diente als Schirm und nöthigte die von dem erwärmten Ende *e* der Stange kommende Luft, dicht an den Röhrenwänden vorbeizustreichen. Die Thermoelemente waren durch kleine Löcher in dem an das andere Ende der Stange angebrachten Korkpfropfen hindurchgezogen, in der Weise, dass alle diejenigen Löthstellen der Thermoelemente, welche auf der Temperatur des Erwärmungsapparates gehalten werden sollten, sich in dem Raume *e* befanden, wo sie von lockerer Baumwolle umgeben waren. Die drei oben erwähnten Kupferdrähte *D*, *G* und *S* führten durch einen dicht schliessenden Korkpfropfen nach aussen.

Die electromotorischen Kräfte der Thermoelemente wurden in folgender Weise gemessen. Auf einem Tische war ein 1 mm dicker und über 5 m langer Kupferdraht so befestigt, dass das erste halbe Meter des Drahtes über einen in Millimeter eingetheilten Maassstab ausgespannt war, während der übrige Theil des Drahtes bei jedem halben Meter, vom Nullpunkte des Maassstabes an gerechnet, an dem

Tisch festgemacht war und hier einen kleinen Bügel bildete. Dieser Draht war mit einem Daniell'schen Element, einem Siemens'schen Rheostaten und einer Sinusbussole zu einer Kette verbunden.

Von dem Drahte G des Erwärmungsapparates führte eine Leitung nach einem genügend astatisch gemachten Wiedemann'schen Spiegelgalvanometer und von da ab zu dem Nullpunkt des oben beschriebenen Messdrahtes. Von den beiden anderen Drähten D und S führten zwei Leitungen zu dem am Messtische sitzenden Beobachter. Wenn eine dieser Leitungen mit einem Punkte des Messdrahtes in Berührung gebracht wird, so geht sowohl der thermoelectrische als der vom Messdrahte abgeleitete Strom durch das Galvanometer, und wenn diese beiden in dem Stromkreise erregten electromotorischen Kräfte gleich gross und entgegengesetzt sind, so wird der Galvanometerspiegel keinen Ausschlag geben. In dieser Weise waren alle Galvanometerbeobachtungen auf Nullpunktsbeobachtungen zurückgeführt, und man hat in den abgelesenen Millimetern des Messdrahtes ein Maass der electromotorischen Kräfte Δ und Σ; und zwar wird Δ mittelst der von D kommenden Leitung auf dem über den Maassstab ausgespannten Theil des Messdrahtes gemessen, während Σ mittelst der Leitung von S auf dem übrigen, nur in halbe Meter eingetheilten Theil des Messdrahtes gemessen wird.

Alle Drahtleitungen, der Galvanometerdraht und der Messdraht mit einbegriffen, bestanden aus einem 1 mm dicken Kupferdraht von einer und derselben Drahtrolle, und überall wo zwei Drahtenden durch Klemmschrauben verbunden waren, waren die Drähte selbst in unmittelbare Berührung miteinander gebracht. Die Drahtenden, welche an dem Messtische bewegt werden sollten, waren auf hölzernen Handhaben befestigt. Die Messungen wurden bei Lampenlicht, gegen welches das Galvanometer durch einen Schirm geschützt war, ausgeführt, das Tageslicht war nur sparsam und Sonnenschein gar nicht ins Beobachtungszimmer eingelassen. Das Daniell'sche Element wurde immer eine Stunde, bevor die Messungen anfingen, in die Stromkreise

eingeschaltet, wodurch ein sehr constanter Strom während der Messungen erhalten wurde. Endlich waren auch die electrischen Widerstände der verschiedenen Theile des Messdrahtes genau verglichen.

Durch obige Vorsichtsmaassregeln gelang es, alle thermoelectrischen Wirkungen von den äusseren Leitungen fernzuhalten. Wenn die in dem Erwärmungsapparat angebrachte Stange nach gehöriger Zeit die Temperatur des Apparats angenommen hatte, wurden auch bei den bei gewöhnlicher Temperatur angestellten Versuchen sowohl Δ als Σ gewöhnlich gleich 0 gefunden. War dagegen der Apparat durch Wasserdampf erwärmt, so war dieses nicht mehr der Fall, und Δ und Σ mussten alsdann von den Punkten des Maassstabes gerechnet werden, welche die Messungen bei dem stationären Temperaturzustande ergeben hatten. Diese constanten thermoelectrischen Kräfte rührten zum Theil von der einseitigen Erwärmung der drei in den Erwärmungsapparat führenden dicken Kupferdrähte her, in welchen wegen der Erwärmung beim Löthen ein merkbarer thermoelectrischer Unterschied an den beiden Enden entstanden war.

Bei dem Beginn eines Versuchs ist das Rohr des Erwärmungsapparats an c mit einem Korkpfropfen verschlossen, bis die Stange die constante Temperatur des Apparats erreicht hat. Alsdann wird der Pfropfen entfernt und eine im Voraus erwärmte Stange, in der Regel die Kupferstange, wird von aussen an c geführt, und die Erwärmung der äusseren Stange wird noch während des Versuches mittelst einer kleinen Lampe um ein wenig gesteigert. Diese Erwärmung muss so geleitet werden, dass die thermoelectrische Differenz Δ schnell steigt und sich dann in einiger Zeit einigermassen constant hält. Um mit Sicherheit die Erwärmung leiten zu können, muss für eine vollständige metallische Berührung der beiden Stangen gesorgt werden, weshalb die Endfläche der äusseren Stange immer frisch amalgamirt war. Im übrigen kann ich keine allgemeine Regel für die Erwärmung geben, sie erfordert nur einige Uebung zum Gelingen des Versuches. Mehrere rationelle Erwärmungsmethoden habe ich zwar versucht, aber

sie wieder verwerfen müssen. Die schlecht leitenden Stangen von Antimon und Wismuth habe ich, um die richtige Erwärmung zu erlangen, um etwas kürzer machen müssen.

Sobald die Messungen ergeben, dass Δ sich der Constanz nähert, sucht man Σ zu bestimmen, das heisst, man bringt die Spitze des von S kommenden Drahtes in tastende Berührung mit einem der am Messdraht angebrachten kleinen Bügel, die in 500, 1000, bis 5000 mm Entfernung von dem Nullpunkte angebracht sind, und beobachtet alsdann mittelst einer Pendeluhr den Zeitmoment, wo die Berührung eines dieser Bügel keinen Strom erzeugt. Dann wird Δ genau bestimmt, und wiederum wird der Zeitmoment, wenn Σ die nächste Theilung passirt, beobachtet und so fort weiter, bis entweder Δ sich nicht mehr genügend constant erhält, oder bis der höchste Punkt, 5000 mm, des Maassstabes erreicht ist. Die Erwärmung wird alsdann unterbrochen, das Rohr des Erwärmungsapparates wird wieder mit dem Korkpfropfen verschlossen, und Δ nimmt jetzt rasch ab und nähert sich dem Nullpunkte. Die Beobachtungen werden alsdann bei abnehmender Σ wie früher fortgesetzt, bis man zu der zuerst notirten niederen Grenze für Σ zurückgekommen ist. Die Berechnung einer solchen Versuchsreihe wird dann mittelst der Gleichungen (7) und (8) ausgeführt.

Um mich über die Richtigkeit der gewonnenen Resultate zu vergewissern und die möglichen Fehlerquellen zu entdecken, habe ich, bevor ich meine endlichen Messungen anfing, eine grosse Menge, in verschiedenen Weisen variirter Versuche (über 100 Beobachtungsreihen) angestellt. Es wurden Versuche theils mit dem oben beschriebenen Erwärmungsapparat, der bei den endlichen Messungen angewendet wurde, theils mit einem anderen, theils auch in freier Luft ausgeführt. In einigen Versuchen war die Stange mit Baumwolle oder Eiderdaunen umgeben. Ferner wurden Versuche bei sehr verschiedenen Erwärmungsgraden angestellt, indem der in den Stromkreis des Messdrahtes eingeschaltete Widerstand von 300 bis 50 Siemens-Einheiten variirte. Ausser den gewöhnlich benutzten Thermoelementen von Kupfer- und Neusilberdraht wurden auch Elemente von

Kupfer- und Eisendraht geprüft. Da die electromotorische Kraft der ersteren Elemente mit wachsender Temperatur grösser, bei den letzteren Elementen dagegen kleiner wird, sodass die Temperaturangaben dieser Elemente zu entgegengesetzten Seiten von der gewöhnlichen Temperaturscala abweichen, sind diese Versuche nicht ohne Interesse, weshalb ich im Folgenden eine mit Kupfer-Eisendraht ausgeführte Beobachtungsreihe mittheilen werde. Endlich habe ich auch bei den Eisen-, Neusilber- und Wismuthstangen Kupferdrähte allein, die in leitender Verbindung mit der Stange in die Löcher eingesetzt wurden, als Thermoelemente angewendet. Ich beschränke mich in Bezug auf alle diese Voruntersuchungen darauf, anzugeben, dass durchaus keine erheblichen Differenzen in den bei den verschiedenen Messungen erhaltenen Resultaten wahrgenommen wurden.

Nach Beendigung dieser sehr zeitraubenden Voruntersuchungen konnten die endlichen Messungen, die ich im Folgenden vollständig mittheilen werde, ziemlich schnell zu Ende geführt werden, da in der That die Versuche an und für sich nach einiger Uebung keine besonderen Schwierigkeiten darbieten.

Das electrische Leitungsvermögen habe ich für alle Stangen unmittelbar in absolutem Maasse bei 0^0 und bei 100^0 durch die in diesen Annalen[1]) beschriebene Methode bestimmt, durch welche Methode die Messungen kleiner Widerstände sich leicht und genau ausführen lassen. Die Stangen waren theils in Eis, theils in siedendes Wasser gebracht. Nur die Magnesiumstange und die Aluminiumstange wurden allein in dem Erwärmungsapparat auf 100^0 erwärmt. Auch wurden einige Beobachtungen bei der Temperatur des Zimmers gemacht, wobei die Stange allein von der Luft umgeben war. Bei gegebener Temperatur waren die Resultate ganz die nämlichen, mochte die Stange von Luft oder von Wasser umgeben sein.

Bei diesen Versuchen habe ich allein von der äusseren Drahtrolle meines Apparates Gebrauch gemacht, mit welcher

1) Lorenz, Pogg. Ann. **149.** p. 251. 1873.

Rolle ich auch einige Bestimmungen des Leitungsvermögens des Quecksilbers angestellt habe. Die Resultate stimmten mit den von mir früher gefundenen überein, indem ich wiederum einen um 2 Proc. kleineren Werth als das Committee der British Association für den absoluten Widerstand des Quecksilbers gefunden habe. Ein dazwischen liegender Werth ist von Hrn. Rowland[1]) gefunden, allein es muss dabei bemerkt werden, dass dieser und andere Beobachter nicht den Widerstand des Quecksilbers unmittelbar bestimmt haben, sondern allein den Widerstand der Siemens'schen Copien, welche durch Vergleichung mit verhältnissmässig dünnen Quecksilbersäulen erhalten sind.

Ich benutze diese Gelegenheit zu einem kleinen Zusatz zu meiner oben citirten Abhandlung, wo ich (p. 262) einfach eine eigenthümliche Inductionswirkung auf die Galvanometernadel ohne Erklärung notirt habe. Diese Induction rührt von der Wirkung der Drahtrolle auf den nächstliegenden Theil der zum Galvanometer führenden Leitung her. Wenn diese Leitung zu der Drahtrolle senkrecht auf deren Windungen geführt wird, so hört die besagte Wirkung auf.

Die Bestimmungen der specifischen Gewichte wurden bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt, und indem ich die Ausdehnungscoëfficienten als bekannt voraussetzte sind danach die specifischen Gewichte bei 0^0 und 100^0 berechnet. Diese Versuche sowie die nächstfolgenden wurden mit 6 cm langen, von den Stangen abgeschnittenen Stücken ausgeführt.

Endlich habe ich auch alle Wärmecapacitäten bei drei verschiedenen Temperaturen bestimmt. Der für diese Versuche eingerichtete Erwärmungsapparat bestand aus einem 156 mm hohen, 55 mm im Durchmesser haltenden Cylinder aus Kupfer, in dessen Deckel ein unten verschlossenes, 128 mm langes, 27 mm weites Rohr befestigt war. Der Cylinder enthielt Aethylalkohol oder Amylalkohol, der in stetigem Sieden gehalten wurde, indem die Dämpfe in einem spiralförmigen Glasrohre verdichtet wurden, und die

1) Rowland, Sill. Journ. **15.** p. 281. 1878.

Flüssigkeit zum Cylinder zurückkehrte. Das zu untersuchende Stück einer der Stangen wurde in das innere Rohr eingebracht und in dieser Weise auf nahezu 78 oder 131° erwärmt. Endlich wurde auch in demselben Apparate, durch Einsetzung desselben in eine Kältemischung von Eis und Kochsalz, die kleine Stange bis auf die Temperatur desselben abgekühlt. Wenn eine constante Temperatur erreicht war, wurde der Erwärmungsapparat mittelst einer Handhabe zu dem Calorimeter geführt, in welches die kleine Stange schnell gestürzt wurde. Im übrigen wurde in gewöhnlicher Weise verfahren. Da die Temperatur des Zimmers bei diesen Messungen nahezu 20° betrug, waren die den gefundenen Wärmecapacitäten entsprechenden mittleren Temperaturen sehr nahe 0°, 50°, 75°. Bei jeder dieser drei Temperaturen wurden wenigstens zwei Beobachtungen gemacht. Die gefundenen mittleren Werthe werden in dem Folgenden mitgetheilt.

Aus diesen Beobachtungen habe ich die Wärmecapacitäten c_0 und c_{100} bei 0 und 100° durch die Formeln:

$$c_0 = c + 0{,}45\,\varepsilon - 0{,}30\,\varepsilon' \qquad c_{100} = c + 0{,}20\,\varepsilon + 1{,}20\,\varepsilon'$$

berechnet, indem durch c, $c+\varepsilon$, $c+\varepsilon'$ die mittleren Werthe der den Temperaturen 0°, 50°, 75° entsprechenden beobachteten Wärmecapacitäten bezeichnet werden. Die obigen Formeln sind mittelst der Methode der kleinsten Quadrate berechnet, wobei die Gewichte der gefundenen Werthe von c, $c+\varepsilon$ und $c+\varepsilon'$ bezüglich gleich 1, 2 und 3, 4 geschätzt wurden.

In den folgenden Tabellen habe ich die Resultate der ausgeführten Messungen in der Reihenfolge zusammengestellt, in welcher die Beobachtungen über die Wärmeleitung angestellt wurden. ϑ ist die Temperatur des Erwärmungsapparates, die in erster Linie angegebenen Werthe von Δ und Σ sind die auf den Messdraht in Millimetern gemessenen constanten Temperaturen beim Anfange des Versuches, W ist der Widerstand im Stromkreise des Messdrahtes. Dieser Widerstand betrug gewöhnlich 102 S.-E., wobei 1° C. 48 mm des Messdrahtes bei 0° und 58,5 mm bei 100° entspricht. Die erste verticale Reihe der Tabelle

enthält die mittleren Werthe $\frac{1}{2}(\Sigma_{n-1} + \Sigma_n)$ von zwei nacheinander folgenden beobachteten Werthen von Σ. die zweite Reihe enthält die zwischen diesen beiden Beobachtungen verflossene Anzahl Secunden (t), durch welche die in der dritten Reihe angegebenen Werthe von $d\Sigma/dt$ mittelst der Gleichung (8) berechnet sind, welche Gleichung bis auf eine kleine Correction $d\Sigma/dt = 500/t$ gibt. Die vierte Verticalreihe enthält die beobachteten Werthe von Δ. Die drei folgenden Reihen enthalten die entsprechenden, bei der nachfolgenden Erkältung gefundenen Grössen, wobei Σ dieselben Werthe rückwärts durchläuft. Endlich enthält die achte Verticalreihe die mittelst der Gleichung (7) berechneten Werthe von al^2, wo $l = 2$, während in der letzten Reihe die Werthe von $10^5 b/a$ mittelst der Gleichung:

$$\frac{b}{a} = -\frac{\frac{d\Sigma'}{dt}}{\Sigma} + \frac{\Delta'}{4a\Sigma}$$

berechnet sind. Es mag bemerkt werden, dass hier Δ und Σ von den beim Anfange der Beobachtungen bestimmten festen Punkten gerechnet werden müssen, während die Werthe von a von diesen Punkten unabhängig sind. Als absolute Einheiten sind hier überall das Gramm als Masseneinheit, das Centimeter als Längeneinheit und die Secunde als Zeiteinheit angenommen worden.

Zinn.

Σ	t	$\frac{d\Sigma}{dt}$	Δ	t	$-\frac{d\Sigma'}{dt}$	Δ'	$4a$	$\frac{b}{a}\cdot 10^5$
1. $\vartheta = 6{,}0°$, $\Delta = 0$, $\Sigma = 0$, $W = 102$ S.-E.								
1250	153	3,27	45	513	0,99	0	10,56	79
1750	187	2,67	44	376	1,34	1	10,72	82
2250	247	2,05	43	308	1,64	5	10,30	94
2. $\vartheta = 6{,}4°$, $\Delta = 0$, $\Sigma = 0$, $W = 102$ S.-E.								
3250	109	4,59	82	178	2,82	5	10,39	102
3750	116	4,31	85	155	3,23	5	10,61	99
4250	114	4,40	90	141	3,55	9	10,19	105
3. $\vartheta = 8{,}2°$, $\Delta = 0$, $\Sigma = -30$, $W = 102$ S.-E.								
2250	98	5,10	73	265	1,90	−2	10,71	76
2750	105	4,76	72	213	2,36	−3	10,53	76
3250	114	4,39	70	183	2,74	−3	10,24	75
3750	130	3,85	71	153	3,27	−3	10,39	79
4250	130	3,85	74	147	3,41	0	10,19	80

4. $\vartheta = 100^0$, $\Delta = 22$, $\Sigma = 700$, $W = 102$ S.-E.

Σ	t	$\frac{d\Sigma}{dt}$	Δ	t	$-\frac{d\Sigma'}{dt}$	Δ'	$4a$	$\frac{b}{a}\cdot 10^5$
2250	120	4,17	88	320	1,57	22	11,54	101
2750	135	3,71	90	258	1,95	23	11,84	100
3250	160	3,13	90	214	2,34	25	11,88	102
3750	216	2,32	87	198	2,53	30	11,75	106

5. $\vartheta = 100^0$, $\Delta = -27$, $\Sigma = 1500$, $W = 102$ S.-E.

3750	61	8,20	93	218	2,31	−27	11,42	103
4250	68	7,35	97	170	2,95	−27	12,02	108
4750	70	7,14	96	170	2,95	−22	11,70	104

Die drei Beobachtungsreihen 1, 2 und 4 sind mit thermoelectrischen Elementen von Kupfer-Eisendraht ausgeführt, während bei den anderen sowohl als bei allen folgenden Beobachtungen Elemente von Neusilber-Kupferdraht angewendet sind. Als Mittel aus den Reihen 1, 2 und 3 ergibt sich:

$$4a = 10{,}44 \text{ bei } 16^0 \text{ C.},$$

und aus den Reihen 4 und 5:

$$4a = 11{,}74 \text{ bei } 106^0 \text{ C.}$$

Die hieraus berechneten, den Temperaturen 0 und 100° entsprechenden Werthe von $4a$ sind:

$$4a_0 = 10{,}21, \qquad 4a_{100} = 11{,}64.$$

Die beobachteten Wärmecapacitäten sind:

bei 0° 0,05368, bei 50° 0,05534, bei 75° 0,05643,

woraus mittelst der Gleichungen (9):

$$c_0 = 0{,}05360, \qquad c_{100} = 0{,}05731$$

erhalten wird.

Die 0 und 100° entsprechenden Dichtigkeiten sind:

$$\delta_0 = 7{,}276, \qquad \delta_{100} = 7{,}226,$$

woraus: $c_0\delta_0 = 0{,}3900$, $c_{100}\delta_{100} = 0{,}4141$.

Die Wärmeleitungsvermögen bei 0 und 100° sind demnach:

$$k_0 = \frac{c_0\delta_0}{a_0} = 0{,}1528, \quad k_{100} = \frac{c_{100}\delta_{100}}{a_{100}} = 0{,}1423, \quad \frac{k_0}{k_{100}} = 1{,}074.$$

Die bei 0 und 100° beobachteten electrischen Leitungsvermögen sind:

$$\varkappa_0 = 9{,}346 \,.\, 10^{-5}, \qquad \varkappa_{100} = 6{,}524 \,.\, 10^{-5}, \qquad \frac{\varkappa_0}{\varkappa_{100}} = 1{,}433,$$

woraus:

$$\frac{k_0}{\varkappa_0} = 1635, \qquad \frac{k_{100}}{\varkappa_{100}} = 2181, \qquad \frac{k_{100}}{\varkappa_{100}} : \frac{k_0}{\varkappa_0} = 1{,}334.$$

Eisen.

1. $\vartheta = 9{,}8°$, $\Delta = 0$, $\Sigma = 0$, $W = 114$ S.-E.

Σ	t	$\frac{d\Sigma}{dt}$	Δ	t	$-\frac{d\Sigma'}{dt}$	Δ'	$4a$	$\frac{b}{a}\cdot 10^5$
2250	86	5,81	141	553	0,91	2	20,62	40
2750	84	5,95	144	440	1,14	2	20,03	41
3250	90	5,56	144	366	1,37	2	20,50	42
3750	90	5,56	146	308	1,62	2	20,06	43
4250	94	5,32	149	268	1,87	4	20,17	46
4750	99	5,05	151	240	2,08	8	20,06	50
2. $\vartheta = 100°$, $\Delta = -13$, $\Sigma = 300$, $W = 62$ S.-E.								
2750	180	2,78	77	510	0,98	−8	22,60	49
3250	202	2,48	79	393	1,27	−6	22,67	54
3750	238	2,10	79	347	1,44	−2	22,88	56
4250	290	1,72	79	308	1,62	+3	22,35	59

Mittel aus 1: $4a = 20.24$ bei $19°$.
Mittel aus 2: $4a = 22{,}73$ bei $114°$.
Hieraus: $4a_0 = 19{,}74$, $4a_{100} = 22{,}34$.

Die Wärmecapacitäten sind:
bei 0° 0,1050, bei 50° 0,1107, bei 75° 0,1136,
woraus: $c_0 = 0{,}1050$, $c_{100} = 0{,}1165$.

Ferner sind:

$\delta_0 = 7{,}828$, $\delta_{100} = 7{,}799$, $c_0\delta_0 = 0{,}8219$, $c_{100}\delta_{100} = 0{,}9086$,

$k_0 = 0{,}1665$, $k_{100} = 0{,}1627$, $\frac{k_0}{k_{100}} = 1{,}023$,

$\varkappa_0 = 10{,}374 \cdot 10^{-5}$, $\varkappa_{100} = 6{,}628 \cdot 10^{-5}$, $\frac{\varkappa_0}{\varkappa_{100}} = 1{,}565$,

$\frac{k_0}{\varkappa_0} = 1605$, $\frac{k_{100}}{\varkappa_{100}} = 2455$, $\frac{k_{100}}{\varkappa_{100}} : \frac{k_0}{\varkappa_0} = 1{,}530$.

Neusilber.

1. $\vartheta = 9{,}6°$, $\Delta = 0$, $\Sigma = 240$, $W = 102$ S.-E.

Σ	t	$\frac{d\Sigma}{dt}$	Δ	t	$-\frac{d\Sigma'}{dt}$	Δ'	$4a$	$\frac{b}{a}\cdot 10^5$
2750	157	3,18	194	425	1,18	4	43,58	51
3250	167	2,99	193	375	1,33	6	43,29	49
3750	176	2,84	192	340	1,47	8	42,69	47
4250	202	2,48	191	320	1,56	20	42,33	51
2. $\vartheta = 10{,}3°$, $\Delta = 5$, $\Sigma = 100$, $W = 102$ S.-E.								
2750	146	1,42	207	442	1,13	13	42,64	50
3250	140	3,57	222	396	1,26	18	42,24	50
3750	159	3,14	221	380	1,32	30	42,83	50

Digitized by Google

3. $\vartheta = 100°$, $\Delta = -29$, $\Sigma = 350$, $W = 102$ S.-E.

Σ	t	$\frac{d\Sigma}{dt}$	Δ	t	$-\frac{d\Sigma}{dt}$	Δ'	$4a$	$\frac{b}{a}\cdot 10^5$
3750	73	6,85	269	392	1,28	−15	34,93	49
4250	73	6,85	281	345	1,45	−13	35,42	49
4750	74	6,76	288	275	1,82	−11	34,85	53
4. $\vartheta = 100°$, $\Delta = -21$, $\Sigma = 1100$, $W = 102$ S.-E.								
3750	276	1,81	94	432	1,16	−13	36,03	52
4250	298	1,68	96	400	1,25	− 7	35,15	52
4750	362	1,38	100	386	1,30	+ 3	36,19	53

Mittel aus 1 und 2: $4a = 42{,}80$ bei 19°.
Mittel aus 3 und 4: $4a = 35{,}43$ bei 108°.
Hieraus: $4a_0 = 44{,}37$, $4a_{100} = 36{,}09$.

Die Wärmecapacitäten sind:
bei 0° 0,09153, bei 50° 0,09292, bei 75° 0,09401,
woraus: $c_0 = 0{,}09141$, $c_{100} = 0{,}09467$.

Ferner sind:

$\delta_0 = 8{,}499$, $\delta_{100} = 8{,}457$, $c_0\delta_0 = 0{,}7769$, $c_{100}\delta_{100} = 0{,}8006$,

$k_0 = 0{,}07004$, $k_{100} = 0{,}08874$, $\frac{k_0}{k_{100}} = 0{,}7893$,

$\varkappa_0 = 3{,}766 . 10^{-5}$, $\varkappa_{100} = 3{,}632 . 10^{-5}$, $\frac{\varkappa_0}{\varkappa_{100}} = 1{,}037$,

$\frac{k_0}{\varkappa_0} = 1858$, $\frac{k_{100}}{\varkappa_{100}} = 2443$, $\frac{k_{100}}{\varkappa_{100}} : \frac{k_0}{\varkappa_0} = 1{,}314$.

Kupfer.

1. $\vartheta = 11{,}2°$, $\Delta = 0$, $\Sigma = 50$, $W = 102$ S.-E.

Σ	t	$\frac{d\Sigma}{dt}$	Δ	t	$-\frac{d\Sigma}{dt}$	Δ'	$4a$	$\frac{b}{a}\cdot 10^5$
1250	186	2,69	15	985	0,52	1	4,36	64
1750	162	3,09	18	680	0,74	2	4,18	72
2250	156	3,21	22	512	0,98	3	4,54	75
2750	154	3,25	24	406	1,24	4	4,45	79
3250	150	3,34	27	334	1,50	5	4,55	81
3750	156	3,21	29	288	1,74	6,5	4,55	86
4250	153	3,27	32	246	2,04	8,5	4,43	94
4750	150	3,34	35	224	2,23	10,5	4,40	98
2. $\vartheta = 100°$, $\Delta = 3$, $\Sigma = 150$, $W = 52$ S.-E.								
3250	99	5,05	39	287	1,75	7,5	4,63	88
3750	101	4,95	40	250	2,01	8	4,60	86
4250	107	4,68	41	220	2,28	9	4,60	87

Mittel aus 1: $4a = 4{,}43$ bei 19°.
Mittel aus 2: $4a = 4{,}61$ bei 117°.

Hieraus: $4a_0 = 4.40$, $4a_{100} = 4{,}58$.

Die Wärmecapacitäten sind:

bei 0° 0,08988, bei 50° 0,09169, bei 75° 0,09319,

woraus: $c_0 = 0{,}08970$, $c_{100} = 0{,}09421$.

Ferner:

$\delta_0 = 8{,}827$, $\delta_{100} = 8{,}783$, $c_0\delta_0 = 0{,}7918$, $c_{100}\delta_{100} = 0{,}8274$,

$k_0 = 0{,}7198$, $k_{100} = 0{,}7226$, $\frac{k_0}{k_{100}} = 0{,}996$,

$\varkappa_0 = 45{,}74 \cdot 10^{-5}$, $\varkappa_{100} = 33{,}82 \cdot 10^{-5}$, $\frac{\varkappa_0}{\varkappa_{100}} = 1{,}352$,

$\frac{k_0}{\varkappa_0} = 1574$, $\frac{k_{100}}{\varkappa_{100}} = 2137$, $\frac{k_{100}}{\varkappa_{100}} : \frac{k_0}{\varkappa_0} = 1{,}358$.

Blei.

1. $\vartheta = 11{,}0°$, $\Delta = 0$, $\Sigma = -50$, $W = 102$ S.-E.

Σ	t	$\frac{d\Sigma}{dt}$	Δ	t	$-\frac{d\Sigma}{dt}$	Δ'	4a	$\frac{b}{a} \cdot 10^5$
1750	84	5,95	136	273	1,84	4	16,94	115
2250	86	5,81	140	211	2,38	5	16,48	116
2750	99	5,05	145	175	2,86	8	17,30	118
2.	$\vartheta = 12{,}1°$,		$\Delta = 0$,		$\Sigma = 0$,		$W = 102$ S.-E.	
2250	142	3,53	105	210	2,39	5,5	16,81	121
2750	149	3,36	114	174	2,88	8	16,99	122
3250	162	3,09	120	146	3,43	11	16,71	126
3750	183	2,74	129	126	3,97	17	16,68	133
3.	$\vartheta = 100°$,		$\Delta = -35$,		$\Sigma = 500$,		$W = 102$ S.-E.	
1750	111	4,51	78	380	1,33	−30	18,49	129
2250	132	3,79	79	263	1,91	−24	18,05	145
4.	$\vartheta = 100°$,		$\Delta = -35$,		$\Sigma = 630$,		$W = 102$ S.-E.	
3250	233	2,16	76	112	4,47	−42	17,80	156
3750	273	1,84	84	94	5,32	−44	17,88	155

Mittel aus 1 und 2: $4a = 16{,}84$ bei 19°.

Mittel aus 3 und 4: $4a = 18{,}05$ bei 105°.

Hieraus: $4a_0 = 16{,}57$, $4a_{100} = 17{,}98$.

Die Wärmecapacitäten sind:

bei 0° 0,03067, bei 50° 0,03092, bei 75° 0,03071,

woraus: $c_0 = c_{100} = 0{,}03077$.

Ferner:

$\delta_0 = 11{,}257$, $\delta_{100} = 11{,}163$, $c_0\delta_0 = 0{,}3464$, $c_{100}\delta_{100} = 0{,}3435$.

$k_0 = 0{,}08362$, $k_{100} = 0{,}07642$, $\frac{k_0}{k_{100}} = 1{,}094$,

$\varkappa_0 = 5{,}141 \cdot 10^{-5}$, $\varkappa_{100} = 3{,}602 \cdot 10^{-5}$, $\frac{\varkappa_0}{\varkappa_{100}} = 1{,}427$,

$\frac{k_0}{\varkappa_0} = 1627$, $\frac{k_{100}}{\varkappa_{100}} = 2122$, $\frac{k_{100}}{\varkappa_{100}} : \frac{k_0}{\varkappa_0} = 1{,}304$.

Messing (rothes).

1. $\vartheta = 12{,}7°$, $\Delta = 0$, $\Sigma = -42$, $W = 102$ S.-E.

Σ	t	$\frac{d\Sigma}{dt}$	Δ	t	$-\frac{d\Sigma'}{dt}$	Δ'	$4a$	$\frac{b}{a} \cdot 10^5$
2250	110	4,55	70	558	0,90	3	12,29	50
2750	111	4,50	73	406	1,24	4	12,02	56
3250	108	4,63	77	348	1,44	5	11,86	56
3750	114	4,39	80	284	1,76	6	12,03	59

2. $\vartheta = 100°$, $\Delta = -14{,}5$, $\Sigma = -273$, $W = 102$ S.-E.

1750	90	5,56	65	460	1,10	−12	11,56	65
2250	86	5,81	68	318	1,58	−14	11,10	64
2750	83	6,02	72	194	2,58	−21	10,81	65
3250	80	6,25	77	131	3,82	−30	10,63	67

In der letzteren Beobachtungsreihe ist die Erkältung der Stange durch eine kurzdauernde Berührung mit einer kalten Stange beschleunigt.

Mittel aus 1: $4a = 12{,}05$ bei 21°.
Mittel aus 2: $4a = 11{,}02$ bei 107°.

Hieraus: $4a_0 = 12{,}29$, $4a_{100} = 11{,}10$.

Die Wärmecapacitäten sind:

bei 0° 0,08991, bei 50° 0,09224, bei 75° 0,09396,

woraus: $c_0 = 0{,}09005$, $c_{100} = 0{,}09396$.

Ferner:

$\delta_0 = 8{,}395$, $\delta_{100} = 8{,}348$,

$c_0 \delta_0 = 0{,}7559$, $c_{100} \delta_{100} = 0{,}7844$,

$k_0 = 0{,}2460$, $k_{100} = 0{,}2827$, $\frac{k_0}{k_{100}} = 0{,}8704$,

$\varkappa_0 = 15{,}75 \cdot 10^{-5}$, $\varkappa_{100} = 13{,}31 \cdot 10^{-5}$, $\frac{\varkappa_0}{\varkappa_{100}} = 1{,}183$,

$\frac{k_0}{\varkappa_0} = 1562$, $\frac{k_{100}}{\varkappa_{100}} = 2123$, $\frac{k_{100}}{\varkappa_{100}} : \frac{k_0}{\varkappa_0} = 1{,}360$.

Messing (gelbes).

1. $\vartheta = 12{,}0°$, $\Delta = 0$, $\Sigma = 173$, $W = 102$ S.-E.

Σ	t	$\frac{d\Sigma}{dt}$	Δ	t	$-\frac{d\Sigma'}{dt}$	Δ'	$4a$	$\frac{b}{a}\cdot 10^5$
3250	65	7,69	143	324	1,56	11	14,27	76
3750	66	7,58	147	264	1,90	16	13,82	86
4250	67	7,46	150	204	2,46	18	13,31	93
	2. $\vartheta = 10{,}3°$,		$\Delta = 0$,		$\Sigma = 120$,		$W = 102$ S.-E.	
2250	304	1,66	44	505	1,00	8	13,53	75
	3. $\vartheta = 100°$,		$\Delta = -6$,		$\Sigma = 550$,		$W = 102$ S.-E.	
2750	170	2.94	47	367	1,37	−5	12,05	66
3250	192	2,61	48	307	1,63	−3	12,03	69
3750	226	2,22	48	266	1,88	0	11,71	74
4250	275	1,82	48	255	1,96	4	11,64	76

Mittel aus 1 und 2: $4a = 13{,}73$ bei $20°$.
Mittel aus 3: $4a = 11{,}86$ bei $107°$.
Hieraus: $4a_0 = 14{,}16$, $4a_{100} = 12{,}01$.

Die Wärmecapacitäten sind:
bei $0°$ 0,08833, bei $50°$ 0,09218, bei $75°$ 0,09265,
woraus: $c_0 = 0{,}08876$, $c_{100} = 0{,}09428$.

Ferner:

$\delta_0 = 8{,}140$, $\delta_{100} = 8{,}090$, $c_0\,\delta_0 = 0{,}7225$, $c_{100}\,\delta_{100} = 0{,}7627$,

$k_0 = 0{,}2041$ $k_{100} = 0{,}2540$, $\frac{k_0}{k_{100}} = 0{,}8035$,

$\varkappa_0 = 12{,}625 \cdot 10^{-5}$, $\varkappa_{100} = 11{,}00 \cdot 10^{-5}$, $\frac{\varkappa_0}{\varkappa_{100}} = 1{,}148$,

$\frac{k_0}{\varkappa_0} = 1617$, $\frac{k_{100}}{\varkappa_{100}} = 2309$, $\frac{k_{100}}{\varkappa_{100}} : \frac{k_0}{\varkappa_0} = 1{,}428$,

Magnesium.

1. $\vartheta = 10{,}9°$, $\Delta = 0$, $\Sigma = 210$, $W = 102$ S.-E.

Σ	t	$\frac{d\Sigma}{dt}$	Δ	t	$-\frac{d\Sigma'}{dt}$	Δ'	$4a$	$\frac{b}{a}\cdot 10^5$
3750	63	7,94	56	153	3,27	2	4,82	104
4250	66	7,58	59	132	3,79	3	4,93	109
4750	63	7,94	61	115	4,35	4	4,64	115
	2. $\vartheta = 10{,}8°$,		$\Delta = 0$,		$\Sigma = 50$,		$W = 102$ S.-E.	
1250	121	4,13	23,5	514	0,99	0	4,59	82
1750	118	4,24	24,5	368	1,37	0	4,37	81
2250	124	4,03	26,5	268	1,88	0,5	4,40	90
2750	132	3,79	28	226	2,22	1	4,51	90
3250	137	3,65	30	190	2,64	2	4,45	97
3750	150	3,34	32	152	3,30	2	4,52	101

Digitized by Google

3. $\vartheta = 100°$, $\Delta = 0$, $\Sigma = -20$, $W = 102$ S.-E.

Σ	t	$\frac{d\Sigma}{dt}$	Δ	t	$-\frac{d\Sigma}{dt}$	Δ'	$4a$	$\frac{b}{a}\cdot 10^5$
2750	184	2,72	28,5	173	2,89	1,5	4,81	114
3250	204	2,45	30	145	3,45	2,5	4,66	121
3750	235	2,13	31,5	124	4,03	3	4,63	123
4250	273	1,83	30,5	122	4,10	4,5	4,38	119
	4. $\vartheta = 100°$,		$\Delta = -2$,		$\Sigma = 0$,		$W = 52$ S.-E.	
3250	81	6,17	44	148	3,38	−2	4,82	104
3750	96	5,21	40,5	125	4,00	−2	4,61	107
4250	129	3,88	38	119	4,20	−1,5	4,89	101
4750	166	3,01	35,5	105	4,76	+1,5	4,38	117

Die letztere Beobachtungsreihe ist nicht bei Erwärmung, sondern mittelst Erkältung ausgeführt, indem die äussere Stange nur bis auf 80° erwärmt war und während des Versuches frei in der Luft erkaltete. Der Strom im Messdrahte war deshalb hier umgekehrt.

Mittel aus allen Beobachtungen: $4a = 4{,}612$.

Die Wärmecapacitäten sind:

bei 0° 0,2456, bei 50° 0,2519, bei 75° 0,2509,

woraus: $c_0 = c_{100} = 0{,}2503$.

Ferner: $\delta_0 = 1{,}739$, $\delta_{100} = 1{,}725$, $c\delta = 0{,}4335$,

$k_0 = k_{100} = 0{,}3760$

$\varkappa_0 = 24{,}47 \cdot 10^{-5}$, $\varkappa_{100} = 17{,}50 \cdot 10^{-5}$, $\frac{\varkappa_0}{\varkappa_{100}} = 1{,}398$,

$\frac{k_0}{\varkappa_0} = 1537$, $\frac{k_{100}}{\varkappa_{100}} = 2149$, $\frac{k_{100}}{\varkappa_{100}} : \frac{k_0}{\varkappa_0} = 1{,}398$.

Aluminium.

1. $\vartheta = 13{,}7°$, $\Delta = 0$, $\Sigma = 0$, $W = 102$ S.-E.

Σ	t	$\frac{d\Sigma}{dt}$	Δ	t	$-\frac{d\Sigma}{dt}$	Δ'	$4a$	$\frac{b}{a}\cdot 10^5$
3750	61	8,20	72	202	2,48	3,5	6,41	81
4250	63	7,94	73	181	2,76	3,5	6,31	85
	2. $\vartheta = 14{,}0°$,		$\Delta = 0$,		$\Sigma = 0$,		$W = 120$ S.-E.	
2750	85	5,88	52	303	1,65	2	6,64	71
3250	88	5,68	54	243	2,06	3	6,59	77
3750	94	5,32	55	212	2,36	4	6,64	79
4250	96	5,21	57	164	3,05	4,5	6,35	88
4750	97	5,15	58	180	2,78	7,5	6,37	83

3. $\vartheta = 100°$, $\Delta = -15$, $\Sigma = 220$, $W = 102$ S.-E.

Σ	t	$\frac{d\Sigma}{dt}$	Δ	t	$-\frac{d\Sigma'}{dt}$	Δ'	$4a$	$\frac{b}{a} \cdot 10^5$
3750	94	5,32	41	209	2,37	−11	6,76	84
4250	92	5,43	44	181	2,76	−10	6,59	87
4750	92	5,43	47	167	2,99	− 9	6,65	86
4. $\vartheta = 100°$, $\Delta = -5{,}5$, $\Sigma = 320$, $W = 52$ S.-E.								
3250	221	2,27	23,5	216	2,32	− 5,5	6,32	79
3750	290	1,73	23,5	191	2,62	− 5	6,55	79
4250	388	1,30	23	177	2,83	− 4	6,44	78

Mittel aus allen Beobachtungen: $4a = 6.517$.

Die Wärmecapacitäten sind:

bei 0° 0,2055, bei 50° 0,2088, bei 75° 0,2144,

woraus: $c_0 = 0{,}2043$, $c_{100} = 0{,}2168$.

Ferner:

$\delta_0 = 2{,}739$, $\delta_{100} = 2{,}720$, $c_0\,\delta_0 = 0{,}5596$, $c_{100}\,\delta_{100} = 0.5897$,

$k_0 = 0{,}3435$, $k_{100} = 0{,}3619$, $\frac{k_0}{k_{100}} = 0{,}9489$,

$\varkappa_0 = 22{,}46 \cdot 10^{-5}$, $\varkappa_{100} = 17.31 \cdot 10^{-5}$, $\frac{\varkappa_0}{\varkappa_{100}} = 1{,}297$,

$\frac{k_0}{\varkappa_0} = 1529$, $\frac{k_{100}}{\varkappa_{100}} = 2091$, $\frac{k_{100}}{\varkappa_{100}} : \frac{k_0}{\varkappa_0} = 1{,}367$.

Cadmium.

1. $\vartheta = 13{,}3°$, $\Delta = -1$, $\Sigma = -70$, $W = 102$ S.-E.

Σ	t	$\frac{d\Sigma}{dt}$	Δ	t	$-\frac{d\Sigma'}{dt}$	Δ'	$4a$	$\frac{b}{a} \cdot 10^5$
1250	67	7,46	71	566	0,90	−1	8,61	68
1750	71	7,04	74	396	1,27	−1	9,03	70
2250	71	7,04	76	303	1,66	−1	8,85	72
2750	72	6,94	78	245	2,05	−1	8,79	73
3250	74	6,76	81	200	2,50	−1	8,86	75
3750	74	6,76	85	178	2,81	0	8,88	77
4250	75	6,67	88	156	3,21	1	8,81	80
2. $\vartheta = 14{,}7°$, $\Delta = 0$, $\Sigma = 0$, $W = 52$ S.-E.								
1750	68	7,35	78	385	1,30	0	9,02	74
2250	74	6,76	78	286	1,75	0	9,16	78
2750	81	6,17	75	228	2,19	0	8,97	80
3250	98	5,10	71	197	2,54	2	9,03	85
3750	123	4,07	67	181	2,76	5	9,08	88
3. $\vartheta = 14{,}8°$, $\Delta = 0$, $\Sigma = -40$, $W = 102$ S.-E.								
1250	88	5,68	58	548	0,93	0	8,77	72
1750	95	5,26	59	378	1,33	0	8,98	74
2250	114	4,39	56	287	1,75	0,5	9,04	78
2750	140	3,57	52	235	2,13	1	8,95	80

Digitized by Google

4. $\vartheta = 100°$, $\Delta = -33{,}5$, $\Sigma = 1100$, $W = 102$ S.-E.

Σ	t	$\frac{d\Sigma}{dt}$	Δ	t	$-\frac{d\Sigma'}{dt}$	Δ'	$4a$	$\frac{b}{a}\cdot 10^5$
3250	67	7,46	55	290	1,73	−33,5	9,63	80
3750	60	8,33	62	236	2,12	−33,5	9,14	80
4250	65	7,69	64	196	2,55	−33,5	9,52	81
4750	67	7,46	69	153	3,27	−33,5	9,55	90

5. $\vartheta = 100°$, $\Delta = -17$, $\Sigma = 550$, $W = 52$ S.-E.

3250	133	3,76	39,5	215	2,33	−17	9,28	86
3750	149	3,36	42,5	185	2,70	−15,5	9,57	89
4250	187	2,67	43	163	3,07	−13	9,76	94

Mittel aus 1, 2 und 3: $4a = 8{,}927$ bei 24°.
Mittel aus 4 und 5: $4a = 9{,}493$ bei 110°.

Hieraus: $4a_0 = 8{,}769$, $4a_{100} = 9{,}427$.

Die Wärmecapacitäten sind:
bei 0° 0,05562, bei 50° 0,05643, bei 75° 0,05607,
woraus:

$$c_0 = 0{,}05585, \qquad c_{100} = 0{,}05632.$$

Ferner:

$\delta_0 = 8{,}638$, $\delta_{100} = 8{,}556$, $c_0\delta_0 = 0{,}4824$, $c_{100}\delta_{100} = 0{,}4819$,

$k_0 = 0{,}2200$, $k_{100} = 0{,}2045$, $\frac{k_0}{k_{100}} = 1{,}076$,

$\varkappa_0 = 14{,}41 \cdot 10^{-5}$, $\varkappa_{100} = 10{,}18 \cdot 10^{-5}$, $\frac{\varkappa_0}{\varkappa_{100}} = 1{,}415$,

$\frac{k_0}{\varkappa_0} = 1527$, $\frac{k_{100}}{\varkappa_{100}} = 2009$, $\frac{k_{100}}{\varkappa_{100}} : \frac{k_0}{\varkappa_0} = 1{,}315$.

Antimon.

1. $\vartheta = 16{,}5°$, $\Delta = 0$, $\Sigma = -60$, $W = 102$ S.-E.

Σ	t	$\frac{d\Sigma}{dt}$	Δ	t	$-\frac{d\Sigma'}{dt}$	Δ'	$4a$	$\frac{b}{a}\cdot 10^5$
1750	138	3,63	174	274	1,84	0	31,81	102
2250	162	3,09	179	195	2,57	0	31,63	111
2750	192	2,61	181	165	3,04	2	31,68	112

2. $\vartheta = 15{,}1°$, $\Delta = 0$, $\Sigma = 180$, $W = 102$ S.-E.

2750	89	5,62	278	156	3,21	0	31,47	125
3250	93	5,38	294	138	3,63	5	32,07	123
3750	100	5,00	304	115	4,35	8	31,64	129
4250	112	4,47	308	107	4,68	16	31,93	127

Digitized by Google

3. $\vartheta = 100°$, $\Delta = -2$, $\Sigma = 800$, $W = 102$ S.-E.

Σ	t	$\frac{d\Sigma}{dt}$	Δ	t	$-\frac{d\Sigma'}{dt}$	Δ'	$4a$	$\frac{b}{a}\cdot 10^3$
3250	133	3,77	257	121	4.14	−15	34,38	154
3750	141	3,56	276	107	4,68	−11	34,84	150
4250	168	2,99	291	90	5,56	− 6	34,73	160
4750	197	2,55	301	87	5,75	+12	34,78	158

Mittel aus 1 und 2: $4a = 31{,}75$ bei 24°.
Mittel aus 3: $4a = 34{,}68$ bei 108°.

Hieraus: $4a_0 = 30{,}91$, $4a_{100} = 34{,}40$.

Die Wärmecapacitäten sind:

bei 0° 0,05162, bei 50° 0,05174, bei 75° 0,05070,

woraus: $c_0 = c_{100} = 0{,}05120$.

Ferner:

$\delta_0 = 6{,}673$, $\delta_{100} = 6{,}653$, $c_0\delta_0 = 0{,}3417$, $c_{100}\delta_{100} = 0{,}3406$.

$k_0 = 0{,}04421$, $k_{100} = 0{,}03961$, $\frac{k_0}{k_{100}} = 1{,}116$,

$\varkappa_0 = 2{,}199 \cdot 10^{-5}$, $\varkappa_{100} = 1{,}522 \cdot 10^{-5}$, $\frac{\varkappa_0}{\varkappa_{100}} = 1{,}445$,

$\frac{k_0}{\varkappa_0} = 2011$, $\frac{k_{100}}{\varkappa_{100}} = 2603$, $\frac{k_{100}}{\varkappa_{100}} : \frac{k_0}{\varkappa_0} = 1{,}294$.

Wismuth.

1. $\vartheta = 16{,}1°$, $\Delta = 0$, $\Sigma = 0$, $W = 102$ S.-E.

Σ	t	$\frac{d\Sigma}{dt}$	Δ	t	$-\frac{d\Sigma'}{dt}$	Δ'	$4a$	$\frac{b}{a}\cdot 10^3$
2300	96	5,22	577	180	2.79	14	70,8	130
2800	112	4,47	583	150	3.34	28	71,1	133

2. $\vartheta = 15{,}8$, $\Delta = 0$, $\Sigma = 0$, $W = 102$ S.-E.

2400	105	4,77	551	178	2,82	12	71,0	125
2900	133	3,77	547	134	3,74	16	70,7	137
3400	181	2,78	528	109	4,60	0	71,5	135
3900	310	1,64	511	88	5,69	−10	71,1	142

3. $\vartheta = 100°$, $\Delta = -4$, $\Sigma = 340$, $W = 102$ S.-E.

1900	159	3,16	440	169	2,98	−30	76,5	169
2400	196	2,57	453	126	3,98	−48	77,0	164

4. $\vartheta = 100°$, $\Delta = -4$, $\Sigma = 380$, $W = 102$ S.-E.

1900	176	2,85	408	223	2,26	21	75,7	170
2400	244	2.07	421	178	2,82	43	77,3	169
2900	424	1,22	422	152	3,30	70	77,9	166

Digitized by Google

Mittel aus 1 und 2: $4a = 70{,}95$ bei 25°.
Mittel aus 3 und 4: $4a = 76{,}88$ bei 105°.

Hieraus: $4a_0 = 69{,}10$, $4a_{100} = 76{,}51$.

Die Wärmecapacitäten sind:
bei 0° 0,03013, bei 50° 0,03066, bei 75° 0,03090,

woraus: $c_0 = 0{,}03014$, $c_{100} = 0{,}03116$.

Ferner:

$\delta_0 = 9{,}746$, $\delta_{100} = 9{,}707$, $c_0\delta_0 = 0{,}2937$, $c_{100}\delta_{100} = 0{,}3025$,

$k_0 = 0{,}01700$ $k_{100} = 0{,}01581$, $\frac{k_0}{k_{100}} = 1{,}071$,

$\varkappa_0 = 0{,}9293 . 10^{-5}$, $\varkappa_{100} = 0{,}6299 . 10^{-5}$, $\frac{\varkappa_0}{\varkappa_{100}} = 1{,}475$,

$\frac{k_0}{\varkappa_0} = 1830$, $\frac{k_{100}}{\varkappa_{100}} = 2510$, $\frac{k_{100}}{\varkappa_{100}} : \frac{k_0}{\varkappa_0} = 1{,}372$.

(Fortsetzung im nächsten Hefte.)

IV. *Die specifische Wärme flüssiger organischer Verbindungen und ihre Beziehung zu deren Moleculargewicht;* von *M. A. von Reis.*

(Habilitationsschrift.)

Die physikalischen Eigenschaften der chemischen Verbindungen nehmen mehr und mehr die Aufmerksamkeit der Forscher in Anspruch, es sind besonders die organischen Verbindungen, deren Untersuchung Thatsachen von grossem Werthe für die theoretische Chemie zu Tage gefördert haben.

Die Frage über die Constitution der organischen Verbindungen tritt immer mehr in den Vordergrund, man ist zur Einsicht gekommen, dass diese wichtige Frage nicht auf rein chemischem Wege gelöst werden kann. Hier stellt sich nun die Physik dem Forscher hülfreich zur Seite, und zeigen die in letzterer Zeit recht zahlreichen physikalisch-chemischen Arbeiten, dass man anfängt, diese Hülfe zu würdigen.

Betreffs die Wärmecapacität der Verbindungen hat Hermann Kopp die specifische Wärme fester anorganischer Verbindungen untersucht und gefunden, dass die Atomwärme derselben gleich der Summe der Atomwärme ihrer einzelnen Bestandtheile ist. Berthelot suchte die specifische Wärme flüssiger Verbindungen in bestimmte Beziehung zu ihrer Zusammensetzung zu bringen. Derselbe benutzte die von Kopp und Andrews für einige organische Flüssigkeiten angegebenen Zahlen, fand aber, da einerseits die Zahlen unsicher und widersprechend waren, und andererseits die specifische Wärme mit der Temperatur sich erheblich verändert, dass er zu keinem sicheren Resultate kommen konnte. Regnault suchte gleichfalls ähnliche Beziehungen ausfindig zu machen und berechnete die specifische Wärme bei 0° sowie bei dem Siedepunkt der betreffenden Flüssigkeit und verglich das Product der Moleculargewichte ähnlich zusammengesetzter Körper mit deren specifischer Wärme, wobei sich ergab, dass die specifische Wärme besser bei 0° als bei der Siedetemperatur übereinstimmte, obwohl diese Uebereinstimmung eine sehr mangelhafte war. Es ist aber wahrscheinlich, dass die specifische Wärme bei Flüssigkeiten ebenso wie bei festen Körpern in gewissen gesetzmässigen Beziehungen zu ihrer Zusammensetzung steht, obwohl bei der grossen inneren Arbeit der Flüssigkeiten diese Beziehungen schwerer ausfindig zu machen sind und vielleicht in Zusammenhang mit der Constitution der Verbindung stehen.

Ich entschloss mich, dieser Frage näher zu treten, und hatte hierzu besonders Veranlassung, da mir die Präparate des Hrn. Dr. Brühl, welche derselbe für seine schöne Arbeit über die Lichtbrechung organisch flüssiger Verbindungen benutzt hatte, zur Verfügung standen.

Die Resultate dieser meiner Untersuchung habe ich in den folgenden Blättern niedergelegt.

Da sich die specifische Wärme mit der Temperatur ganz erheblich verändert, so konnte ich nicht die Flüssigkeiten ohne weiteres miteinander vergleichen, sondern musste einen Punkt suchen, bei welchem der Zustand derselben ein

gleicher war. Als solcher wurde der Siedepunkt gewählt, bei welchem man am sichersten voraussetzen kann, dass die Flüssigkeiten in einem ähnlichen Zustande sich befinden.

Es wird sich indess später zeigen, dass die specifische Wärme bei den Siedepunkten nur in ganz bestimmten Fällen vergleichbar waren.

Da diese specifische Wärme sich nicht direct beobachten lässt, musste dieselbe aus mehreren Beobachtungen bei verschiedenen Temperaturen berechnet werden, und wurde in der Regel bei vier verschiedenen Temperaturen, über und unter dem Siedepunkt, beobachtet.

Mittelst dreier von diesen Werthen, nämlich der beiden äusseren und eines der mittleren, wurde nach der Formel:

$$C_1 = K + a(T + T_1) + b(T^2 + TT_1 + T_1^2),$$

wo C_1 die specifische Wärme zwischen den Beobachtungstemperaturen T und T_1 bedeutet, die Constanten K, a und b berechnet.

Als specifische Wärme wurde das Mittel aus drei Beobachtungen angenommen.

Zur Bestimmung der specifischen Wärme wurde die Kopp'sche, von Wüllner modificirte Methode in Anwendung gebracht. Das hierzu erforderliche Calorimeter besitzt für niedrig siedende Substanzen, sammt Rührer und Thermometer, mit Wasser gefüllt, einen Wasserwerth von ca. 90 g., für hochsiedende Substanzen einen solchen von ca. 170 g. Das Calorimeter ist aus dünnem Messingblech verfertigt und von einem Wassermantel umgeben, um dasselbe gegen Wärmestrahlung zu schützen. Als Erhitzungsbad dient für Temperaturen bis zu 100° ein Quecksilberbad in ein Oelbad eingetaucht, welch letzteres in ein Wasserbad gesetzt ist. Für Temperaturen über 100° wurde ein Oelbad, in welches ein zweites taucht, in Anwendung gebracht. In dem inneren Bad befinden sich zwei Reagenzfläschchen, eins zur Aufnahme der Thermometerkugel und eins für das zu erwärmende Glas. Zur Aufnahme der Flüssigkeit diente ein kleines Fläschchen mit capillarem Hals. Dieses wurde nun so weit gefüllt, dass die Flüssigkeit noch Platz fand, sich auszudehnen, ohne in

den Hals zu steigen. Dieses Fläschchen erlaubte das Erhitzen der Flüssigkeit bis ca. 30° über den Siedepunkt, ohne dass der Stopfen aus Kork ausgetrieben wurde, oder irgend ein erheblicher Verlust durch Verdampfung stattfand. Es verflüchtigte sich jedoch immer ein wenig Flüssigkeit. Es wurde darum nach jeden drei Versuchen das Fläschchen gewogen und der Verlust auf die drei Beobachtungen gleichmässig vertheilt. In das Calorimeter wurde ein Thermometer, in $^1/_{50}$ Grade getheilt, in das Erwärmungsbad ein Thermometer von $-14°$ bis $+108°$, in $^1/_{10}$ Grade, und ein zweites von 100° bis 250°, in $^1/_5°$ getheilt, eingesenkt.

Die drei Thermometer waren mit dem Luftthermometer verglichen.

Die wahrscheinlichen Fehlergrenzen bei Bestimmung der specifischen Wärme sind aus folgender Tabelle ersichtlich:

	46°		119°		210°	
Beobachtet	0,3927	—	0,2297	—	0,5722	—
Calorimeter 0,01°	0,3905	22	0,2288	9	0,5711	11
$\Sigma \Delta t$ 0,005° . . .	0,3916	11	0,2292	5	0,5717	5
Heizbad 0,1° . . .	0,3909	18	0,2296	1	0,5719	2
Wasserwerth des Calorimet. 0,1 g	0,3926	1	0,2296	1	0,5718	3
Wasserwerth des Fläschchens 0,1 g	0,3925	2	0,2295	2	0,5722	0
Summa:	—	54 1,37%	—	18 0,56%	—	21 0,39%

Die unter „Beobachtet“ angegebenen Zahlen sind die zwischen den betreffenden Temperaturen und 20° gefundenen specifischen Wärmen. Die folgenden Reihen geben die Aenderungen, welche die betreffenden specifischen Wärmen erleiden müssen, wenn bei der Beobachtung die in der Tabelle angegebenen Fehler vorgekommen sind. Diese Fehler sind die wahrscheinlich grössten, welche bei der Bestimmung des Wasserwerthes beim Ablesen am Thermometer vorkommen können.

Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, sind die Fehler um so grösser, je enger die Temperaturgrenzen sind. Die Summe

der Fehler von 1,37 Proc. wird höchst wahrscheinlich nie eintreten, da die einzelnen Fehler sich zum Theil compensiren werden, und die Fehlergrenze unter 1,0 Proc. bleiben wird.

In dem Folgenden bedeutet:

R Wasserwerth des Calorimeters sammt Thermometer und Rührer,

r Wasserwerth des Fläschchens,

p das Gewicht der Flüssigkeit vor den Versuchen bei bestimmter Temperatur,

p_1 das Gewicht nach diesen Versuchen,

T Temperatur des Heizbades,

t Temperatur des Calorimeters beim Eintauchen,

t_1 Temperatur des Calorimeters nach erfolgtem Wärmeausgleich,

$\Sigma \Delta t$ Correctionsglied für Wärmestrahlung.

Alkohole.

Methylalkohol. Sp. 66,3°. B. 753 mm.

$R = 85{,}0$, $r = 0{,}792$, $p = 5{,}154$, $p_1 = 5{,}152$.

T	t	t'	$\Sigma \Delta t$	c
35,25	15,579	14,725	+0,069	0,6211
34,55	15,170	14,263	+0,001	0,6185
35,00	15,800	14,905	−0,0	0,6164
34,93	15,52			0,6187*

$p = 5{,}151$, $p_1 = 5{,}148$.

44,80	19,030	17,807	−0,002	0,6287
45,60	19,675	18,480	+0,042	0,6336
45,60	19,995	18,830	+0,051	0,6330
45,00	19,865	18,717	+0,048	0,6330
45,05	19,64			0,6308

$r = 0{,}819$, $p = 4{,}922$, $p = 4{,}915$.

50,45	17,615	16,103	+0,024	0,6419
50,45	18,040	16,543	+0,016	0,6408
50,15	18,522	17,066	+0,005	0,6372
50,35	18,05			0,6400*

$r = 0{,}792$, $p = 5{,}146$, $p_1 = 5{,}144$.

62,35	20,398	18,370	+0,040	0,6605
62,40	20,575	18,566	+0,040	0,6565
62,25	20,650	18,646	+0,040	0,6582
62,33	20,54			0,6583*

Aethylalkohol.

Sp. 78,1°. B. 753 mm.

T	*t*	*c*
35,10	15,66	0,5788*
45,74	20,69	0,6037
55,96	19,38	0,6193*
62,92	19,82	0,6330
73,43	20,54	0,6519*

Propylalkohol.

Sp. 97,1°. B. 752 mm.

42,19	16,47	0,5882*
53,41	20,61	0,6113
65,21	20,43	0,6296*
78,53	19,49	0,6481
90,80	20,74	0,6677*

Butylalkohol.

Sp. 117°. B. 760 mm.

42,63	16,87	0,5806*
53,75	20,01	0,6018
65,75	20,57	0,6254
78,80	19,50	0,6392*
92,60	20,89	0,6472
115,80	20,31	0,6834*

Amylalkohol.

Sp. 129,7°. B. 760 mm.

100,10	20,52	0,6508*
111,59	22,17	0,6700*
124,50	22,21	0,6865*

Caprylalkohol.

Sp. 177,8°. B. 760 mm.

64,35	17,97	0,6125*
163,2	27,65	0,6671*
176,7	28,67	0,6724
185,7	27,17	0,6765
195,8	27,85	0,6816*

Allylalkohol.

Sp. 97,0°. B. 750 mm.

43,20	18,28	0,6000*
54,85	19,49	0,6148
72,70	20,74	0,6466*
94,30	21,70	0,6500*

Benzylalkohol.

Sp. 204°. B. 743 mm.

82,60	17,38	0,5047*
94,80	21,63	0,5100*
185,8	23,10	0,5246
202,0	25,51	0,5320
212,4	24,93	0,5537*

Aldehyde und Ketone.

Paraldehyd.

Sp. 124,0°. B. 760 mm.

T	*t*	*c*
46,83	20,30	0,4358
100,80	20,11	0.4674*
111,60	21,57	0,4682*
124,05	21,15	0,4694*

Propylaldehyd.

Sp. 48,0°. B. 760 mm.

41,50	15,88	0,5570*
47,0	20,72	0,5600
51,20	16,98	0,5621*
55,60	17,31	0,5642*

Valeral.

Sp. 93,5°. B. 765 mm

62,3	17,10	0,5202*
82,6	18,72	0,5344*
95,3	19,20	0,5526
111,7	22,51	0,5614*

Oenanthol.

Sp. 152,0°. B. 749 mm.

146,6	25,72	0,5531*
155,4	27,11	0,5618*
163,2	26,70	0,5678*
175,3	27,05	0,5652

Aceton.

Sp. 56,3°. B. 760 mm.

52,6	16,44	0,5594*
60,3	17,63	0,5659
70,2	18,90	0,5667*
79,1	18,70	0,5680*

Methylhexylketon.

Sp. 173°. B. 753 mm.

85,7	17,79	0,5266*
166,5	23,55	0,5519*
174,5	23,73	0,5578
183,9	23,77	0,5566*
190,0	24,62	0,5534

Säuren.

Ameisensäure.

Sp. 99°. B. 760 mm.

62,3	18,09	0,5149*
81,0	20,16	0,5207
96,2	21,04	0,5267*
112,6	24,85	0,5278*

Orthoameisensäure.
Sp. 108°. B. 748 mm.

T	*t*	*c*
66,8	19,54	0,6171*
94,6	23,50	0,6362*
122,1	26,00	0,6432*
133,1	27,00	0,6456

Essigsäure.
Sp. 117,4°. B. 748 mm.

61,3	19,59	0,5108*
74,3	18,32	0,5160*
85,4	18,85	0,5206*

Buttersäure.
Sp. 163°. B. 760 mm.

82,25	18,89	0,5086
93,9	20,50	0,5127*
158,5	26,25	0,5404*
168,2	26,05	0,5432*
175,1	21,86	0,5402

Isobuttersäure.
Sp. 154°. B. 760 mm.

67,75	18,16	0,4912
94,8	20,25	0,5120*
146,1	26,20	0,5419*
162,0	27,16	0,5453
175,1	27,53	0,5471*

Isovaleriansäure.
Sp. 173,2°. B. 760 mm.

64,15	17,37	0,4769*
94,8	20,00	0,4967
160,6	27,61	0,5450*
175,7	28,75	0,5583
186,3	26,97	0,5635
196,7	28,02	0,5700*

Capronsäure.
Sp. 199,0°. B. 760 mm.

81,2	19,45	0,5068*
192,8	25,91	0,5676*
197,8	26,57	0,5701
202,3	27,23	0,5714
210,2	28,12	0,5723*

Kohlenwasserstoffe.

Benzol. Sp. 79,3°. B. 739 mm.

43,22	20,18	0,4133*
60,30	19,03	0,4192
66,27	19,33	0,4221
70,55	18,57	0,4294*
77,78	19,65	0,4318
91,32	20,64	0,4332*

Toluol.
Sp. 110,0°. B. 741 mm.

T	*t*	*c*
44,00	19,67	0,4160*
60,65	19,18	0,4227
67,15	19,27	0,4298
71,67	18,72	0,4317
78,75	19,63	0,4349*
92,15	20,84	0,4378
116,0	20,53	0,4404*

Aethylbenzol.
Sp. 135,5°. B. 746 mm.

43,70	19,81	0,4236*
64,15	18,58	0,4384
90,80	19,41	0,4480*
122,1	21,40	0,4566
128,15	21,29	0,4572
132,3	22,50	0,4582
142,5	22,30	0,4630*
153,2	25,09	0,4534

Mesitylen.
Sp. 163,0°. B. 743 mm.

43,35	18,52	0,4242
64,63	19,10	0,4394*
91,20	19,79	0,4516*
129,9	21,76	0,4626*

Amylen.
Sp. 35,0°. B. 744 mm.

29,90	17,73	0,5266*
36,73	15,39	0,5379
41,95	15,56	0,5381*
49,15	16,75	0,5414*

Caprylen.
Sp. 123,0°. B. 743 mm.

43,00	17,67	0,4164*
54,56	18,51	0,5238*
72,4	19,23	0,5362
91,2	21,52	0,5427*

Diallyl.
Sp. 58,5°. B. 744 mm.

29,68	18,31	0,5050*
36,51	18,55	0,5159
44,15	17,98	0,5175*
54,50	18,88	0,5225*

Hexan.
Sp. 68,9°. B. 760 mm.

52,8	16,24	0,5517*
60,9	17,30	0,5591*
70,8	18,46	0,5652*
79,5	18,23	0,5615

Aetherarten.

Allylacetat.

Sp. 104,5°. B. 760 mm.

T	t	c
83,4	18,81	0,4698*
92,1	19,47	0,4748*
100,9	19,60	0,4834
109,1	20,36	0,4838*

Propylacetat.

Sp. 102,0°. B. 760 mm.

83,6	19,00	0,4815*
91,75	19,61	0,4848*
100,9	19,64	0,4894
108,9	20,59	0,4906*

Aethylcinnamat.

Sp. 267,5°. B. 741 mm.

70,1	16,19	0,4137*
173,7	20,65	0,4541*
181,7	21,59	0,4559
192,3	20,95	0,4576*

Aethylhydrocinnamat.

Sp. 244,8°. B. 738 mm.

70,25	16,34	0,4185*
95,7	23,40	0,4376
128,4	20,18	0,4626
141,8	20,14	0,4635
158,1	20,70	0,4687*
184,4	21,66	0,4765*

Aethyloxalat.

Sp. 184°. B. 741 mm.

94,2	20,93	0,4418*
173,8	24,18	0,4638*
184,0	23,92	0,4681
188,9	24,80	0,4662*

Aethylcarbonat.

Sp. 126,0°. B. 748 mm.

101,1	24,10	0,4628*
118,6	24,62	0,4791*
131,7	25,15	0,4818*
143,4	25,68	0,4795

Acetessigester.

Sp. 180,9°. B. 754 mm.

70,35	15,10	0,4548*
144,6	21,0	0,4795*
157,7	21,77	0,4887
170,4	21,77	0,4904
183,5	22,98	0,4926*

Methylal.

Sp. 42,3°. B. 760 mm.

T	t	c
30,60	14,89	0,5036*
36,85	15,63	0,5092*
42,10	15,78	0,5097
50,1	17,26	0,5056*

Acetal.

Sp. 104°. B. 744 mm.

71,6	15,75	0,4957*
93,3	20,81	0,5085*
102,9	23,84	0,5136
108,8	22,23	0,5186*

Aethyldichloracetat.

Sp. 156,0°. B. 738 mm.

67,85	17,89	0,3292*
140,1	21,18	0,3449*
152,7	21,32	0,3470
164,1	22,19	0,3482
170,7	21,51	0,3480*

Aethyltrichloracetat.

Sp. 166,0°. B. 738 mm.

69,75	15,93	0,2880*
148,6	20,33	0,2959
157,7	21,15	0,2987*
171,2	21,17	0,3020*
183,5	22,14	0,3005

Aethyl- α-Chlorpropionat.

Sp. 146,5°. B. 750 mm.

79,25	18,37	0,3972*
127,2	19,97	0,4067*
142,8	20,08	0,4092
158,0	20,56	0,4113*

Aethyldichlorpropionat.

Sp. 183,5°. B. 760 mm.

69,45	16,56	0,3517*
179,2	27,04	0,3616
186,4	24,92	0,3698*
191,3	24,26	0,3707*

Säurechloride.

Acetylchlorid.

Sp. 51,2°. B. 760 mm.

40,45	16,05	0,3550*
60,8	17,45	0,3575*
70,5	17,90	0,3583*

Propionylchlorid.

Sp. 79,3°. B. 760 mm.

T	*t*	*c*
61,25	17,36	0,3783*
71,1	18,00	0,3743
80,0	18,40	0,3758*
92,0	19,05	0,3767*

Butyrylchlorid.

Sp. 100,0°. B. 734 mm.

71,65	16,41	0,3916*
102,5	22,51	0,3993*
107,8	21,66	0,4003
117,8	21,15	0,4019*

Isobutyrylchlorid.

Sp. 92,0°. B. 748 mm.

70,8	21,55	0,3746*
81,4	21,84	0,3850*
95,2	19,23	0,3880*

Valerylchlorid.

Sp. 114,0°. B. 726 mm.

63,55	17,50	0,3962*
109,6	19,31	0,4185*
117,6	19,68	0,4216
128,3	19,44	0,4224*

Benzoylchlorid.

Sp. 194,0°. B. 742 mm.

83,25	17,22	0,3286*
174,6	22,58	0,3506*
184,6	23,27	0,3521
194,1	24,16	0,3554
204,4	24,55	0,3582*

Phtalylchlorid.

Sp. 275,4°. B. 726 mm.

71,3	17,07	0,2993*
147,1	20,49	0,3132*
164,8	21,44	0,3178
174,0	21,55	0,3200
202,2	21,54	0,3233*

Haloidäther.

Aethylenchlorid.

Sp. 84,8°. B. 751 mm.

50,8	16,6	0,3040
71,0	19,64	0,3113*
81,2	19,64	0,3133*
91,2	22,80	0,3098*

Aethylidenchlorid.

Sp. 65,0°. B. 751 mm.

T	*t*	*c*
35,9	13,9	0,2920
51,1	16,80	0,2985*
61,1	17,41	0,3020*
70,9	17,85	0,2961*

Allylchlorid.

Sp. 45,4°. B. 760 mm.

37,35	15,29	0,3895*
45,7	16,84	0,3934*
53,4	16,78	0,3938
61,0	17,24	0,3950*

Propylchlorid.

Sp. 47,6°. B. 760 mm.

37,0	15,29	0,4031*
45,1	15,83	0,4046*
53,0	16,77	0,4052
60,0	17,17	0,4073*

Propylbromid.

Sp. 70,5°. B. 740 mm.

47,9	16,4	0,2566
71,5	19,42	0,2625*
81,2	19,45	0,2645*
91,1	22,40	0,2612*

Isopropylbromid.

Sp. 61,5°. B. 760 mm.

36,0	13,9	0,2560
51,8	16,86	0,2603*
60,9	17,47	0,2611*
71,4	18,00	0,2598*

Propyljodid.

Sp. 101,7°. B. 741 mm.

67,8	20,78	0,1945*
78,4	19,96	0,1969*
93,2	19,21	0,1990
110,7	21,57	0,2008*

Isobutyljodid.

Sp. 120°. B. 745 mm.

66,65	17,38	0,2132*
101,5	23,79	0,2212
118,7	24,24	0,2298*
131,4	24,54	0,2258
143,6	25,37	0,2216*

Chlorbenzol.

Sp. 132,3°. B. 760 mm.

120,6	21,0	0,3390*
133,2	22,37	0,3440*
142,8	21,88	0,3470*
151,5	24,34	0,3440

Brombenzol.

Sp. 154,8°. B. 742 mm.

T	*t*	*c*
82,45	17,58	0,2417*
140,9	21,00	0,2522*
152,5	21,15	0,2539
163,9	21,90	0,2548*
170,9	21,40	0,2577

Amine.

Anilin.

Sp. 182,5°. B. 738 mm.

69,45	16,59	0,4986*
179,2	27,74	0,5136*
185,8	24,78	0,5141
191,2	25,0	0,5148*

Orthotoluidin.

Sp. 198,4°. B. 735 mm.

94,9	20,68	0,4931*
192,2	25,74	0,5218*
203,1	27,04	0,5283*
210,6	27,83	0,5183

Dimethylanilin.

Sp. 192,6°. B. 758 mm.

94,1	18,79	0,4459*
175,3	23,04	0,4749*
184,3	23,64	0,4772
205,5	24,77	0,4840*

Methyldiphenylamin.

Sp. 292°. B. 741 mm.

79,9	19,44	0,4148*
171,6	21,05	0,4491
183,1	21,24	0,4582*
194,1	20,61	0,4620*

Triäthylamin.

Sp. 88,5°. B. 737 mm.

71,5	21,86	0,5185*
81,8	21,87	0,5342*
94,6	19,51	0,5461*

Sonstige Verbindungen.

Chloral.

Sp. 97,5°. B. 750 mm.

T	*t*	*c*
67,6	20,91	0,2538*
78,4	20,43	0,2555*
92,5	19,56	0,2566*
109,6	21,81	0,2556

Butylchloral.

Sp. 165,5°. B. 750 mm.

82,7	18,53	0,3105*
158,3	25,28	0,3108*
167,7	25,05	0,3111
176,0	25,28	0,3129
183,9	23,43	0,3140*

Mesityloxyd.

Sp. 131,5°. B. 751 mm.

71,3	17,16	0,4822*
95,5	22,76	0,5006*
108,8	19,33	0,5121
118,0	19,63	0,5138
129,4	19,45	0,5156
141,9	21,47	0,5161*

Furfurol.

Sp. 161,6°. B. 754 mm.

71,65	17,37	0,4085*
146,3	20,76	0,4318
165,5	21,78	0,4225*
173,5	21,95	0,4335*

Nitrobenzol.

Sp. 209,4°. B. 745 mm.

82,35	18,34	0,3675*
172,0	23,66	0,3861
185,6	23,03	0,3969*
213,4	24,75	0,4007*

Tetrachloräthylen.

Sp. 120°. B. 747 mm.

71,35	18,09	0,2134*
108,6	19,00	0,2151*
125,9	20,38	0,2167*
138,9	21,58	0,2123

Aus diesen Zahlen sind die mit Sternen bezeichneten benutzt worden, um nach oben angegebener Gleichung die Constanten *k*, *a* und *b* zu berechnen.

Folgende Tabelle gibt die aus dieser Berechnung hervorgehenden Zahlen, und zwar enthalten die Reihen III. IV, V *k*, *a* und *b*.

I	II	III	IV	V
Methylalkohol . . .	CH_4O	0,5633	+0,001 050 4	+0,000 001 754
Aethylalkohol . . .	C_2H_6O	0,5088	+0,001 362 4	+0,000 001 996
Propylalkohol . . .	C_3H_8O	0,4946	+0,001 665 3	−0,000 001 286
Butylalkohol . . .	$C_4H_{10}O$	0,4660	+0,002 071 4	−0,000 003 893
Amylalkohol . . .	$C_5H_{12}O$	0,3382	+0,003 496	−0,000 008 761
Caprylalkohol . . .	$C_8H_{18}O$	0,5663	+0,000 598 4	−0,000 000 415 0
Allylalkohol . . .	C_3H_6O	0,3857	+0,004 693	−0,000 024 58
Benzylalkohol . . .	C_7H_8O	0,4660	+0,000 445 7	−0,000 000 683 9
Paraldehyd . . .	$C_6H_{12}O_3$	0,4358	+0,000 388 4	−0,000 001 306
Propylaldehyd . .	C_3H_6O	0,5221	+0,000 714 6	−0,000 002 298
Valeral	$C_5H_{10}O$	0,3647	+0,002 567	−0,000 009 227
Oenanthol	$C_7H_{14}O$	0,3651	+0,001 326	−0,000 001 564
Aceton	C_3H_6O	0,5168	+0,000 836 9	−0,000 003 765
Methylhexylketon .	$C_8H_{16}O$	0,4973	+0,000 280 8	+0,000 000 044 3
Ameisensäure . . .	CH_2O_2	0,4372	+0,001 374	−0,000 006 101
Arthoameisensäure .	CH_4O_3	0,5070	+0,001 729	−0,000 006 406
Essigsäure	$C_2H_4O_2$	0,4453	+0,001 043	−0,000 003 727
Buttersäure . . .	$C_4H_8O_2$	0,4447	+0,000 708 4	−0,000 001 170
Isobuttersäure . . .	$C_4H_8O_2$	0,4182	+0,000 998 2	−0,000 001 869
Isovaleriansäure . .	$C_5H_{10}O_2$	0,4292	+0,000 642 2	−0,000 000 317
Capronsäure . . .	$C_6H_{12}O_2$	0,4100	+0,001 144	−0,000 002 159
Benzol	C_6H_6	0,3231	+0,002 131	−0,000 011 11
Toluol	C_7H_8	0,3957	+0,000 275 0	+0,000 000 516 8
Aethylbenzol . . .	C_8H_{10}	0,3756	+0,000 888 9	−0,000 002 466
Mesitylen	C_9H_{12}	0,3822	+0,000 847 4	−0,000 002 369
Amylen	C_5H_{10}	0,2820	+0,007 722	−0,000 076 64
Caprylen	C_8H_{16}	0,4710	+0,000 865 6	−0,000 002 412
Diallyl	C_6H_{10}	0,4070	+0,000 267 4	−0,000 018 01
Hexan	C_6H_{14}	0,5130	+0,000 366 5	+0,000 003 497
Allylacetat	$C_5H_8O_2$	0,4043	+0,000 734 1	−0,000 001 068
Propylacetat . . .	$C_5H_{10}O_2$	0,4192	+0,000 787 3	−0,000,002 076
Aethylcinnamat . .	$C_{11}H_{12}O_2$	0,3590	+0,000 345 4	−0,000 000 141 4
Aethylhydrocinnamat	$C_{11}H_{14}O_2$	0,3390	+0,001 080	−0,000 002 212
Aethyloxalat . . .	$C_6H_{10}O_4$	0,4022	+0,000 522 3	−0,000 001 202
Aethylcarbonat . .	$C_5H_{10}O_3$	0,2464	+0,002 804	−0,000 009 596
Acetessigester . . .	$C_6H_{10}O_3$	0,4300	+0,000 284 1	+0,000 000 104 3
Methylal	$C_3H_8O_2$	0,3558	+0,005 198	−0,000 054 62
Acetal	$C_6H_{14}O_2$	0,4674	+0,000 192 5	+0,000 001 756
Aethyldichloracetat .	$C_4H_6O_2Cl_2$	0,3037	+0,000 345 4	−0,000 000 660 5
Aethyltrichloracetat .	$C_4H_5O_2Cl_3$	0,2950	−0,000 169 7	+0,000 001 187

I	II	III	IV	V
Aethyl- α-Chlorpropionat	$C_5H_9O_2Cl_2$	0,3716	+0,000 301 5	−0,000 000 515 0
Aethyldichlorpropionat	$C_5H_8O_2Cl_2$	0,3429	+0,000 086 21	+0,000 000 222
Acetylchlorid . . .	C_2H_3OCl	0,3389	+0,000 466 9	−0,000 002 88
Propionylchlorid . .	C_3H_5OCl	0,3646	+0,000 367 5	−0,000 001 426
Butyrylchlorid . .	C_4H_7OCl	0,3712	+0,000 245 5	−0,000 000 192 9
Isobutyrylchlorid .	C_4H_7OCl	0,1292	+0,003 982	−0,000 017 47
Valerylchlorid . . .	C_5H_9OCl	0,3201	+0,001 197	−0,000 003 865
Benzoylchlorid . .	C_7H_5OCl	0,3076	+0,000 201 7	+0,000 000 094 1
Phtalylchlorid . . .	$C_8H_4O_2Cl_2$	0,2844	+0,000 161 8	+0,000 000 052 2
Aethylenchlorid . .	$C_2H_4Cl_2$	0,2610	+0,000 823 5	−0,000 003 590
Aethylidenchlorid .	$C_2H_4Cl_2$	0,2723	+0,000 423 1	−0,000 000 673 9
Allylchlorid . . .	C_3H_5Cl	0,3135	+0,002 198	−0,000 017 78
Propylchlorid . . .	C_3H_7Cl	0,3900	+0,000 218 8	−0,000 000 445 7
Propylbromid . . .	C_3H_7Br	0,2403	+0,000 273 2	−0,000 003 886
Isopropylbromid . .	C_3H_7Br	0,2310	+0,000 686 3	−0,000 004 626
Propyljodid	C_3H_7J	0,1426	+0,000 840 4	−0,000 003 509
Isobutyljodid . . .	C_4H_9J	0,1140	+0,001 675	−0,000 007 039
Chlorbenzol . . .	C_6H_5Cl	0,2735	+0,000 554 3	−0,000 000 737 5
Brombenzol . . .	C_6H_5Br	0,2150	+0,000 323 1	−0,000 000 653 7
Anilin	C_6H_7N	0,4844	+0,000 179 5	+0,000 000 207 3
Orthotoluidin . . .	C_7H_9N	0,4540	+0,000 360 3	−0,000 000 259 8
Dimethylanilin . .	$C_8H_{11}N$	0,3938	+0,000 514 7	−0,000 000 593 4
Methyldiphenylamin	$C_{13}H_{13}N$	0,3676	+0,000 501 9	−0,000 000 315 8
Triäthylamin . . .	$C_6H_{15}N$	0,2455	+0,003 951	−0,000 013 45
Chloral	C_2HOCl_3	0,2308	+0,000 331 1	−0,000 000 98
Butylchloral . . .	$C_4H_5OCl_3$	0,3244	−0,000 209 4	+0,000 008 352
Mesityloxyd . . .	$C_6H_{10}O$	0,4035	+0,001 100	−0,000 000 283 6
Furfurol	$C_5H_4O_2$	0,3685	+0,000 539 7	−0,000 001 159
Nitrobenzol	$C_6H_5NO_2$	0,3169	+0,000 611 2	−0,000 001 189
Tetrachloräthylen .	C_2Cl_4	0,2105	+0,000 018 85	+0,000 000 171 3

Um die specifische Wärme der Flüssigkeiten untereinander vergleichen zu können, musste eine Temperatur gewählt werden, die für die Flüssigkeiten charakteristisch war. Es wurde deshalb der Siedepunkt gewählt, und die specifische Wärme zwischen demselben und 20°, welche Temperatur am nächsten derjenigen war, die bei den Beobachtungen benutzt wurde, nach angegebener Formel berechnet. Ebenso

wurde die specifische Wärme zwischen 100° und 20° berechnet.

In den folgenden Tabellen enthält die Columne III die specifische Wärme zwischen 20° und dem Siedepunkt, IV die Molecularwärme, d. i. das Product der specifischen Wärme mit dem Moleculargewicht der betreffenden Flüssigkeit, V die Differenz zwischen zwei aufeinander folgenden Molecularwärmen, VI die specifische Wärme zwischen 20° und 100°, VII die betreffende Molecularwärme, VIII die Differenz.

Homologe Verbindungen.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Methylalkohol	CH_4O	0,6544	20,96	—	0,7082	22,65	—
Aethylalkohol	C_2H_6O	0,6587	30,31	9,32	0,6970	32,06	9,41
Propylalkohol	C_3H_8O	0,6748	40,50	10,19	0,6786	40,71	8,65
Butylalkohol	$C_4H_{10}O$	0,6873	50,91	10,41	0,6675	49,39	8,48
Amylalkohol	$C_5H_{12}O$	0,6877	60,54	9,63	0,6499	57,12	7,73
Caprylalkohol	$C_8H_{18}O$	0,6776	87,54	3. 9,00	0,6350	82,55	3. 8,37
				9,69			8,52
Propylaldehyd . . .	C_3H_6O	0,5623	32,61	—	0,5794	33,60	—
Valeral	$C_5H_{10}O$	0,5543	47,66	2. 7,52	0,5584	48,01	2. 7,20
Oenanthol	$C_7H_{14}O$	0,5516	62,88	2. 7,61	0,5349	60,96	2. 6,48
				7,56			6,84
Aceton	C_3H_6O	0,5622	32,60	—	0,5706	33,09	—
Metylhexylketon . . .	$C_8H_{16}O$	0,5530	70,77	5. 7,65	0,5305	67,90	5. 6,98
Ameisensäure	CH_2O_2	0,5264	24,20	—	0,5264	24,20	—
Essigsäure . . . . ,	$C_2H_4O_2$	0,5265	31,59	7,39	0,5240	31,44	7,24
Buttersäure	$C_4H_8O_2$	0,5388	47,41	2. 7,91	0,5152	45,34	2. 6,95
Isovaleriansäure . . .	$C_5H_{10}O_2$	0,5487	55,96	8,56	0,5000	51,00	5,66
Capronsäure	$C_6H_{12}O_2$	0,5654	65,59	9,65	0,5203	60,35	9,35
				8,38			7,55
Benzol	C_6H_6	0,4331	33,77	—	0,4310	33,50	—
Toluol	C_7H_8	0,4496	41,30	7,53	0,4355	40,06	6,50
Aethylbenzol	C_8H_{10}	0,4607	48,83	7,53	0,4517	47,88	7,82
Mesitylen	C_9H_{12}	0,4730	56,76	7,93	0,4593	55,11	7,23
				7,66			7,18
Amylen	C_5H_{10}	0,5428	37,99	—	—	—	—
Caprylen	C_8H_{16}	0,5514	61,75	3. 7,90	0,5448	60,90	—
Methylal	$C_3H_8O_2$	0,5061	38,46	—	—	—	—
Acetal	$C_6H_{14}O_2$	0,5147	60,73	3. 7,76	0,5125	60,47	—

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Acetylchlorid	C_2H_3OCl	0,3577	27,89	—	0,3565	27,80	—
Propionylchlorid . .	C_3H_5OCl	0,3763	34,62	6,73	0,3774	34,72	6,92
Butyrylchlorid . . .	C_4H_7OCl	0,3983	42,22	7,60	0,3983	42,12	7,50
Valerylchlorid	C_5H_9OCl	0,4101	50.42	8,20	0,4161	49,93	7,51
				7,41			7,38
Aethyldichloracetat . .	$C_4H_6O_2Cl_2$	0,3461	54,33	—	0,3370	52,90	—
Aethyldichlorpropionat	$C_5H_8O_2Cl_2$	0,3687	62,64	8,31	0,3504	59,92	7,02
Anilin	C_6H_7N	0,5130	47,71	—	0,5034	49,81	—
Orthotoluidin	C_7H_9N	0,5214	55,79	8,08	0,4940	52,86	6,05
Chloral	C_2HCl_3O	0,2581	37,68	—	0,2575	37,60	—
Butylchloral	$C_4H_5Cl_3O$	0,3116	53,82	2. 8,07	0,3096	53,75	2. 8,07
Propyljodid	C_3H_7J	0,2002	34,03	—	0,2000	34,00	—
Isobutyljodid	C_4H_9J	0.2275	41,86	7,83	0,2280	41,95	7,95
Isomere Verbindungen.							
Propylaldehyd . . .	C_3H_6O	0,5623	32,61	—	0,5794	33,60	—
Aceton	C_3H_6O	0,5622	32,60	0,01	0,5706	33,09	0,51
Buttersäure	$C_4H_8O_2$	0,5388	47,41	—	0,5152	45,34	—
Isobuttersäure . . .	$C_4H_8O_2$	0,5410	47,60	0,19	0,5146	45,28	0,06
Butyrylchlorid . . .	C_4H_7OCl	0,3983	41,22	—	0,3983	42,22	—
Isobutyrylchlorid . . .	C_4H_7OCl	0,3883	41,05	1,17	0,3911	41,45	0,77
Aethylenchlorid . . .	$C_2H_4Cl_2$	0,3140	31,08	—	0,3153	31,21	—
Aethylidenchlorid . .	$C_2H_4Cl_2$	0,3047	30,15	0,93	0,3147	31,15	0,06
Propylbromid	$C_3H_7Br_2$	0,2624	32,26	—	0,2560	31,48	—
Isopropylbromid . . .	$C_3H_7Br_2$	0,2620	32,20	0,06	0,2580	31,76	0,28
Propylacetat	$C_5H_{10}O_2$	0,4886	49,84	—	0,4880	49,84	—
Isovaleriansäure . . .	$C_5H_{10}O_2$	0,5487	55,96	6,12	0,5000	51,00	1,12
Allylalkohol	C_3H_6O	0,6569	38,08	—	0,6441	37,35	—
Propylaldehyd . . .	C_3H_6O	0,5623	32,60	5,48	0,5794	33,60	3,75
Verbindungen mit C-Differenzen.							
Amylen	C_5H_{10}	0,5428	37,99	—	—	—	—
Diallyl	C_6H_{10}	0,5270	43,21	5,22	—	—	—
Aethylbenzol	C_8H_{10}	0,4607	48,83	2. 2,81	—	—	—
Aethylalkohol	C_2H_6O	0,6587	30,31	—	0,6970	32,06	—
Allylalkohol	C_3H_6O	0,6567	38,08	7,77	0,6441	37,35	5,30

Digitized by Google

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Propylalkohol	C_3H_8O	0,6748	40,50	—	0,6786	40,71	—
Benzylalkohol	C_7H_8O	0,5344	58,71	4. 4,55	0,5110	55,18	4. 3,82
Butylalkohol	$C_4H_{10}O$	0,6873	50,91	—	0,6675	49,39	—
Mesityloxyd	$C_9H_{10}O$	0,5130	50,27	0,64	0,5003	49,03	0,36
Aethylcarbonat . . .	$C_5H_{10}O_3$	0,4751	56,06	—	0,4640	54,75	—
Acetessigester	$C_6H_{10}O_3$	0,4910	63,83	7,77	0,4770	62,01	7,26
Valeral	$C_5H_{10}O$	0,5543	47,66	—	0,5584	48,01	—
Mesityloxyd	$C_6H_{10}O$	0,5130	50,27	2,60	0,5003	49,03	1,0
Methylal	$C_3H_8O_2$	0,5061	38,46	—	—	—	—
Buttersäure	$C_4H_8O_2$	0,5388	47,41	8,95	0,5152	45,34	—
Allylacetat	$C_5H_8O_2$	0,4814	48,14	0,73	0,4791	47,91	2,57
Essigsäure	$C_2H_4O_2$	0,5265	31,59	—	0,5240	31,44	—
Furfurol	$C_5H_4O_2$	0,4312	41,39	3. 3,40	0,4185	40,17	3. 2,91
Capronsäure	$C_6H_{12}O_2$	0,5654	65,59	—	0,5203	60,35	—
Aethylcinnamat . . .	$C_{11}H_{12}O_2$	0,4620	81,31	5. 3,12	0,4300	75,68	5. 3,06
Acetal	$C_6H_{14}O_2$	0,5147	60,73	—	0,5725	60,47	—
Aethylhydrocinnamat .	$C_{11}H_{14}O_2$	0,4808	85,58	5. 4,95	0,4412	78,53	2. 3,61
Allylchlorid	C_3H_5Cl	0,3984	30,26	—	—	—	—
Chlorbenzol	C_6H_5Cl	0,3426	38,37	3. 2,70	—	—	—
Propionylchlorid . . .	C_3H_5OCl	0,3763	34,62	—	0,3774	34,72	—
Benzoylchlorid . . .	C_7H_5OCl	0,3538	49,53	4. 3,72	0,3330	46,62	4. 2,97

Verbindungen mit H_2-Differenzen.

Benzol	C_6H_6	0,4331	33,77	—	0,4310	33,50	—
Diallyl	C_6H_{10}	0,5270	43,21	2. 4,72	0,4975	40,79	2. 3,65
Hexan	C_6H_{14}	0,5690	48,93	2. 2,86	0,6000	51,60	2. 5,40
Aethylbenzol	C_8H_{10}	0,4607	48,83	—	0,4517	47,88	—
Caprylen	C_8H_{16}	0,5514	61,75	3. 4,36	0,5448	60,90	3. 4,34
Allylalkohol	C_3H_6O	0,6567	38,08	—	0,6441	37,25	—
Propylalkohol	C_3H_8O	0,6748	40,50	2,42	0,6786	40,71	3,46
Allylacetat	$C_5H_8O_2$	0,4814	48,14	—	0,4791	47,91	—
Propylacetat	$C_5H_{10}O_2$	0,4888	49,84	1,70	0,4880	49,77	1,86
Allylchlorid	C_3H_5Cl	0,3984	30,26	—	—	—	—
Propylchlorid	C_3H_7Cl	0,4042	31,60	1,34	—	—	—

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Aethylcinnamat . . .	$C_{11}H_{12}O_2$	0,4620	81,31	—	0,4300	75,68	—
Aethylhydrocinnamat .	$C_{11}H_{14}O_2$	0,4808	85,58	4,27	0,4412	78,53	2.8
Anilin	C_6H_7N	0,5130	47,71	—	0,5034	46,81	—
Triäthylamin	$C_6H_{15}N$	0,5376	54,30	4. 1,65	0,5528	55,87	4. 2.9
Furfurol	$C_5H_4O_2$	0,4302	41,39	—	0,4185	40,17	—
Allylacetat	$C_5H_8O_2$	0,4814	48,14	2. 3,38	0,4791	47,91	2. 3.5
Valeriansäure	$C_5H_{10}O_2$	0,5487	55,96	7,82	0,5000	51,00	3.0
Benzylalkohol	C_7H_8O	0,5344	58,71	—	0,5110	55,18	—
Oenanthol	$C_7H_{14}O$	0,5516	62,88	3. 1,39	0,5349	60,96	3. 1.9
Methylhexylketon . .	$C_8H_{16}O$	0,5530	70,77	—	0,5305	67,90	—
Caprylalkohol	$C_8H_{18}O$	0,6776	87,54	16,77	0,6350	82,55	14.6
Capronsäure	$C_6H_{12}O_2$	0,5654	65,59	—	0,5203	60,35	—
Acetal	$C_6H_{14}O_2$	0,5147	60,73	−4,86	0,5125	60,47	0.11
Propylaldehyd . . .	C_3H_6O	0,5623	32,61	—	0,5794	33,60	—
Propylalkohol	C_3H_8O	0,6748	40,50	7,89	0,6786	40,71	7.1
Valeral	$C_5H_{10}O$	0,5543	47,66	—	0,5584	48,01	—
Amylalkohol	$C_5H_{12}O$	0,6877	60,54	12,88	0,6499	57,12	9.1

Verbindungen mit O-Differenzen.

Amylen	C_5H_{10}	0,5428	37,99	—	—	—	—
Valeral	$C_5H_{10}O$	0,5543	47,66	9,67	—	—	—
Diallyl	C_6H_{10}	0,5270	43,21	—	—	—	—
Mesityloxyd	$C_6H_{10}O$	0,5130	50,27	7,06	—	—	—
Toluol	C_7H_8	0,4496	41,30	—	0,4355	40,06	—
Benzylalkohol	C_7H_8O	0,5344	58,71	17,41	0,5110	55,18	15.12
Caprylen	C_8H_{16}	0,5514	61,75	—	0,5448	60,90	—
Methylhexylketon . .	$C_8H_{16}O$	0,5530	70,77	9,02	0,5305	67,90	7.00
Methylalkohol	CH_4O	0,6564	20,99	—	0,7082	22.65	—
Orthoameisensäure . .	CH_4O_3	0,6374	40,79	2. 9,9	0,6353	40,66	2. 9.0
Valeral	$C_5H_{10}O$	0,5543	47,66	—	0,5584	48,01	—
Valeriansäure	$C_5H_{10}O_2$	0,5487	55,96	8,3	0,5000	51,00	3,00
Propylacetat	$C_5H_{10}O_2$	0,4886	49,84	—	0,4880	49,77	—
Aethylcarbonat . . .	$C_5H_{10}O_3$	0,4751	56,06	6,22	0,4640	54,75	5.00

Digitized by Google

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Mesityloxyd	$C_6H_{10}O$	0,5130	50,27	—	0,5003	49,03	—
Acetessigester	$C_6H_{10}O_3$	0,4910	63,83	2. 6,28	0,4770	62,01	2. 6,5
Aethyloxalat	$C_6H_{10}O_4$	0,4632	67,62	3,80	0,4500	65,70	3,70
Valerylchlorid	C_5H_9OCl	0,4202	50,42	—	0,4161	49,93	—
Aethylchlorpropionat .	$C_5H_9O_2Cl$	0,4084	55,68	5,26	0,4005	54,57	4,54
Allylchlorid	C_3H_5Cl	0,3984	30,26	—	—	—	—
Propionylchlorid . . .	C_3H_5ClO	0,3763	34,62	4,36	—	—	—
Butylchloral	$C_4H_5Cl_3O$	0,3116	54,22	—	0,3096	53,86	—
Aethyltrichloracetat .	$C_4H_5Cl_3O_2$	0,3035	57,66	3,44	0,3007	57,13	3,27
Propylalkohol	C_3H_8O	0,6748	40,50	—	—	—	—
Methylal	$C_3H_8O_2$	0,5061	38,46	−2,0	—	—	—
Capronsäure	$C_6H_{12}O_2$	0,5654	65,59	—	0,5203	60,35	—
Paraldehyd	$C_6H_{12}O_3$	0,4679	61,76	−3,87	0,4663	61,55	1,20

Verbindungen mit Umtausch von H gegen Cl.

Propylaldehyd . . .	C_3H_6O	0,5623	32,61	—	0,5794	33,60	—
Propionylchlorid . . .	C_3H_5ClO	0,3763	34,62	2,00	0,3774	34,72	1,12
Valeral	$C_5H_{10}O$	0,5543	47,66	—	0,5584	48,01	—
Valerylchlorid	C_5H_9ClO	0,4202	50,42	2,76	0,4161	49,93	1,92
Buttersäure	$C_4H_8O_2$	0,5388	47,41	—	0,5152	45,34	—
Aethyldichloracetat . .	$C_4H_6Cl_2O_2$	0,3461	54,33	2. 3,46	0,3370	52,90	2. 3,88
Aethyltrichloracetat .	$C_4H_5Cl_3O_2$	0,3035	57,66	3,33	0,3007	57,13	4,23
Valeriansäure	$C_5H_{10}O_2$	0,5487	55,96	—	0,5000	51,00	—
Aethyldichlorpropionat	$C_5H_8Cl_2O_2$	0,3687	62,64	2. 3,34	0,3504	59,92	2. 4,46
Benzol	C_6H_6	0,4331	33,77	—	0,4310	33,50	—
Chlorbenzol	C_6H_5Cl	0,3426	38,37	4,60	0,3308	37,04	3,54
Butyrylchlorid . . .	C_4H_7ClO	0,3983	42,22	—	0,3983	42,22	—
Butylchloral	$C_4H_5Cl_3O$	0,3116	54,22	2. 6,0	0,3096	53,86	2. 5,8
Acetylchlorid	C_2H_3ClO	0,3577	27,89	—	0,3565	27,80	—
Chloral	C_2HCl_3O	0,2581	37,68	2. 4,90	0,2575	37,60	2. 4,90

Verbindungen mit NH-Differenz.

Benzol	C_6H_6	0,4331	33,77	—	0,4310	33,50	—
Anilin	C_6H_7N	0,5130	47,71	13,94	0,5034	46,81	13,31

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Toluol	C_7H_8	0,4496	41,30	—	0,4335	40,06	—
Orthotoluidin . .	C_7H_9N	0,5214	55,79	14,49	0,4940	52,86	12,80
Hexan	C_6H_{14}	0,5690	48,93	—	0,6000	51,60	—
Triäthylamin . .	$C_6H_{15}N$	0,5376	54,30	5,63	0,5528	55,87	4,27
Umtausch von Halogenen.							
Propylchlorid . .	C_3H_7Cl	0,4042	31,60	—	—	—	—
Propylbromid . .	C_3H_7Br	0,2624	32,26	—	0,2560	31,48	—
Propyljodid . . .	C_3H_7J	0,2002	34,33	—	0,2000	34,10	—
Chlorbenzol . .	C_6H_5Cl	0,3426	38,37	—	0,3308	37,04	—
Brombenzol . .	C_6H_5Br	0,2523	39,60	—	0,2457	38,56	—

Aus diesen Tabellen geht hervor, dass die Differenz der Molecularwärme homologer Verbindungen bei 20° Siedepunkt und bei 20 bis 100° recht regelmässig ist, und zwar ergibt sich im ersteren Falle eine Differenz von 8,0 im zweiten 7,5. Eine Ausnahme machen die Alkohole, die eine verhältnissmässig hohe specifische Wärme haben und deshalb die Differenzen 9,7 resp. 8,5 geben.

Bei den isomeren Verbindungen ergibt sich, dass isomere Körper von ähnlicher Zusammensetzung die gleiche Molecularwärme besitzen, dagegen ist die Molecularwärme isomerer Körper unähnlicher Zusammensetzung verschieden.

Bei den Tabellen, die Kohlenstoff-, Wasserstoffdifferenzen etc. enthalten, zeigen sich neben Regelmässigkeiten auch Ausnahmen. Es mag dieses davon herrühren, dass Verbindungen von ganz verschiedener Constitution miteinander verglichen werden.

Da doch das Material nicht genügend gross ist, um mit Sicherheit auf den Einfluss der Constitution einen Rückschluss zu machen, und zumal auch die Bedeutung der inneren Arbeit der Flüssigkeiten für die specifische Wärme nicht bekannt ist, so enthalte ich mich jeder theoretischen Betrachtung und lege meine Beobachtungen vor als einen Anfangsversuch, das Verhältniss der specifischen Wärme flüssiger organischer Verbindungen zu ihrer Zusammensetzung ausfindig zu machen.

Um an die berührten Fragen näher herantreten zu können, wird es nothwendig sein, ein möglichst umfangreiches Material zu untersuchen, dessen Beschaffung mir im Augenblick nicht möglich ist.

Im Interesse dieser Untersuchungen, durch welche man gewiss im Stande sein wird, wichtige theoretische Resultate zu Tage zu fördern, möchte ich mich an die chemischen Institute mit der Bitte wenden, mir etwa 20 g von den zu ihrer Verfügung stehenden reinen flüssigen sowohl anorganischen als auch organischen Verbindungen zur Disposition stellen zu wollen, die ich unversehrt zurückzuliefern mich verpflichte, was ich um so eher thun kann, als sie keinerlei Verbrauch unterworfen sind.

Durch solches Entgegenkommen würden diese Untersuchungen zu Ende geführt, und der sich immer wichtiger erweisende physikalische Theil der Chemie durch eine nicht unwichtige Thatsache bereichert werden können.

Technische Hochschule zu Aachen.

V. *Beiträge zur Lehre vom inducirten Magnetismus; von Eduard Riecke.*[1])

I. Zwei approximative Lösungen des Problems der magnetischen Induction.

Wenn man das genannte Problem in approximativer Weise für einen Eisenkörper von beliebig gegebener Gestalt lösen will, so liegt es nahe, die Lösung durch Anwendung

1) Die unmittelbare Veranlassung zu der Veröffentlichung der folgenden Bemerkungen wurde mir durch eine Aeusserung des Hrn. C. Bauer in seiner Abhandlung: „Neue Untersuchungen über den Magnetismus", Wied. Ann. 11. p. 394. 1880 gegeben. Derselbe sagt: „Mit sehr kleinen Kräften hat nur Riecke experimentirt, aber keine Resultate erhalten." Dass diese Bemerkung auf einem Irrthume beruht, ergibt sich aus dem Inhalte des vierten Abschnittes der vorliegenden Abhandlung.

des Principes der Superposition zu bewerkstelligen. In der That beruhen auf diesem Gedanken die von Beer und im Anschlusse an denselben von L. Weber[1]) gegebenen Lösungen Man bestimmt zunächst diejenige magnetische Vertheilung, welche in dem Körper entsteht. wenn nur die gegebenen magnetisirenden Kräfte berücksichtigt werden. Nennt man die mit dieser Vertheilung äquivalente Oberflächenbelegung eine Belegung erster Ordnung, so kann man nun die Kräfte bestimmen, welche von derselben auf das Innere des Eisenkörpers ausgeübt werden. Aus der alleinigen Berücksichtigung dieser Kräfte ergibt sich eine zweite magnetische Vertheilung, sowie die mit ihr äquivalente Oberflächenbelegung zweiter Ordnung; die alleinige Berücksichtigung der von dieser herrührenden Kräfte führt zur Bestimmung einer Oberflächenbelegung dritter Ordnung u. s. f. Der schliessliche magnetische Zustand des Körpers wird durch Superposition der successive berechneten Vertheilungen erster, zweiter, dritter . . . Ordnung gefunden. Die beiden im Folgenden mitgetheilten Anwendungen des Principes der Superposition unterscheiden sich von den zuvor erwähnten dadurch, dass der gegebene Körper in Volumenelemente von besonderer Gestalt zerlegt wird. Mit Hülfe dieser Zerlegung ergibt sich dann ein sehr anschaulicher Process, durch welchen die äquivalente Oberflächenbelegung ganz unmittelbar erzeugt werden kann.

Erste Lösung. Das Potential der gegebenen magnetisirenden Kräfte sei F. Wir construiren die Kraftlinien. welche diesem Potentiale entsprechend das Innere des Eisenkörpers durchsetzen. (Fig. 1). Grenzen wir an irgend einer Stelle der Oberfläche des Körpers ein kleines Element $d\sigma_1$ ab, so werden die von dem Rande desselben entspringenden Kraftlinien einen engen Canal bilden, welcher das Element $d\sigma_1$ verbindet mit einem gegenüberliegenden Elemente der Oberfläche $d\sigma_2$. Wir construiren die Axe dieses Canals und bezeichnen den Abstand irgend eines Punktes derselben von ihrem in dem Element $d\sigma_1$ liegenden Anfangspunkt durch

1) L. Weber, Zur Theorie der magnetischen Induction. Kiel 1877.

l, dann ist die an irgend einer Stelle des Canals wirksame magnetisirende Kraft gegeben durch:

$$-\frac{\partial F}{\partial l}.$$

Indem wir den Canal durch zwei aufeinanderfolgende Flächen gleichen Potentiales durchschneiden, grenzen wir in

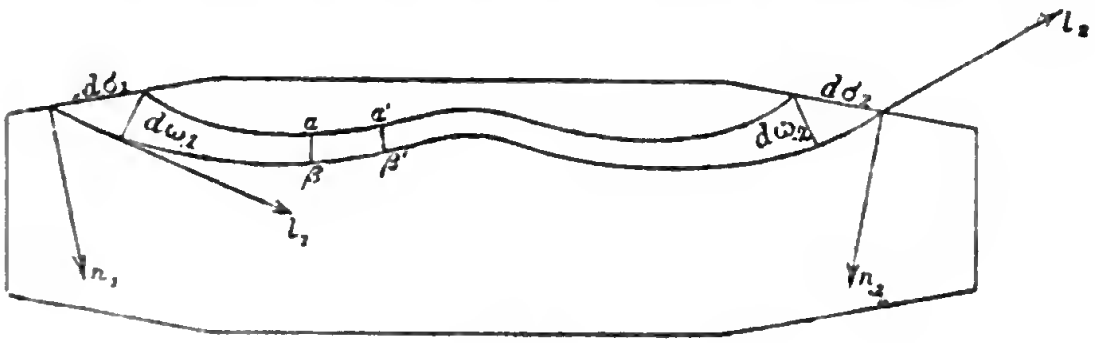


Fig. 1.

demselben ein Volumenelement $\alpha\beta\alpha'\beta'$ von solcher Grösse ab, dass die magnetisirende Kraft im ganzen Inneren desselben als constant betrachtet werden kann. Die für unsere erste Lösung wesentliche Annahme besteht nun darin, dass die nach der Richtung der Kraftlinien zu nehmende Längendimension des Elementes äusserst gross sei im Verhältniss zu den Dimensionen des Querschnitts. Unter dieser Voraussetzung ist dann das in dem Volumenelement inducirte magnetische Moment gegeben durch:

$$-k\frac{\partial F}{\partial l}\,dl\,d\omega,$$

wo $d\omega$ den mittleren Querschnitt des Elementes, dl seine Länge bezeichnet. k ist die von F. Neumann eingeführte Magnetisirungsfunction, welche jedoch im Folgenden als eine Constante betrachtet werden soll. Diesem Momente entspricht eine Belegung der Endflächen des Elementes mit magnetischer Masse, und zwar kommt auf die Endfläche $\alpha\beta$ die Menge $-k(\partial F/\partial l)\,d\omega$ von positivem Fluidum, auf die Anfangsfläche $\alpha\beta$ die Menge $k(\partial F/\partial l)\,d\omega$ von negativem.

Gehen wir über zu einem benachbarten in derselben Weise aus dem Canal herausgeschnittenen Volumenelement

$\alpha'\beta'\alpha''\beta'' = dl'\,d\omega'$, so ist das in diesem inducirte magnetische Moment gleich:

$$-k\frac{\partial F}{\partial l'}\,dl'\,d\omega'.$$

Die Belegung der Endfläche gleich $-k\,(\partial F/\partial l')\,d\omega'$, die Belegung der Anfangsfläche $\alpha'\beta'$ gleich $k\,(\partial F/\partial l')\,d\omega'$. Auf dieser letzteren Fläche, als der gemeinsamen Endfläche der beiden betrachteten Volumenelemente entsteht somit eine Gesammtbelegung:

$$-k\left\{\frac{\partial F}{\partial l}\,d\omega - \frac{\partial F}{\partial l'}\,d\omega'\right\}.$$

Die in der Klammer enthaltene Differenz ist aber, einer bekannten Eigenschaft des Potentiales zufolge, gleich Null, sodass sich die beiden entgegengesetzten Belegungen der Fläche $\alpha'\beta'$ gegenseitig zerstören. Derselbe Schluss wird sich aber bei je zwei weiteren aufeinander folgenden Volumenelementen, welche in der angegebenen Weise aus dem betrachteten Canal herausgeschnitten werden, wiederholen, und daraus ergibt sich, dass der ganze, in jenem Canal erzeugte Magnetismus sich ersetzen lässt durch eine Belegung des Endquerschnittes $d\omega_2$ mit der nordmagnetischen Masse $-k\,(\partial F/\partial l_2)\,d\omega_2$, und eine Belegung des Anfangsquerschnittes $d\omega_1$ mit der südmagnetischen Masse $k\,(\partial F/\partial l_1)\,d\omega_1$.

Da nun nach dem Vorhergehenden:

$$k\frac{\partial F}{\partial l_1}\,d\omega_1 = k\frac{\partial F}{\partial l_2}\,d\omega_2 = k\frac{\partial F}{\partial l}\,d\omega,$$

so ergibt sich für die Wirkung des Potentials F auf die in dem betrachteten Canal enthaltene Eisenmasse die folgende Interpretation:

Verstehen wir unter $d\omega$ irgend einen Querschnitt des Canals, unter l die mit der Richtung einer Kraftlinie zusammenfallende Axe desselben, so wird durch das Potential F eine Strömung magnetischen Fluidums in der Richtung der Axe veranlasst, und zwar ist die Menge nordmagnetischen Fluidums, welche infolge dieser Strömung von dem Anfangsquerschnitte zu dem Endquerschnitte übergeht, gegeben durch:

$$-k\frac{\partial F}{\partial l}\,d\omega.$$

Digitized by Google

In Wirklichkeit wird nun unser Canal nicht begrenzt durch die Querschnitte $d\omega_1$ und $d\omega_2$, sondern durch die Elemente $d\sigma_1$ und $d\sigma_2$ der Oberfläche des Eisenkörpers; es erscheint daher zweckmässiger, das Element $d\sigma_1$ zum Ausgangspunkt der betrachteten Strömung zu machen, das Element $d\sigma_2$ zu ihrem Endpunkt. Thut man dies, so ergibt sich unmittelbar ein Ausdruck für die in diesen Elementen durch die Strömung erzeugte Oberflächendichtigkeit. Es ist nämlich, wenn n_1 und n_2 die inneren Normalen der Elemente $d\sigma_1$ und $d\sigma_2$ bezeichnen:

$$d\omega_1 = d\sigma_1 \cos(n_1, l_1), \qquad d\omega_2 = -d\sigma_2 \cos(n_2, l_2),$$

somit:

$$\frac{\partial F}{\partial l_1} d\omega_1 = \frac{\partial F}{\partial l_1} \cos(n_1 l_1)\, d\sigma_1 = \frac{\partial F}{\partial n_1} d\sigma_1,$$

$$\frac{\partial F}{\partial l_2} d\omega_2 = -\frac{\partial F}{\partial l_2} \cos(n_2 l_2)\, d\sigma_2 = -\frac{\partial F}{\partial n_2} d\sigma_2,$$

$$-k\frac{\partial F}{\partial l} d\omega = k\frac{\partial F}{\partial n_2} d\sigma_2, \qquad k\frac{\partial F}{\partial l} d\omega = k\frac{\partial F}{\partial n_1} d\sigma_1.$$

Die infolge der Strömung auf dem Elemente $d\sigma_2$ sich niederschlagende Menge nördlichen Fluidums ist somit gegeben durch:

$$k\frac{\partial F}{\partial n_2} d\sigma_2,$$

die in dem Elemente $d\sigma_1$ zurückbleibende Menge südlichen Fluidums ist gleich:

$$k\frac{\partial F}{\partial n_1} d\sigma_1.$$

Es entsteht somit infolge der Strömung in den Endflächen des Canals eine Belegung der Oberfläche, deren Dichtigkeit in jedem Falle gegeben ist durch:

$$k\frac{\partial F}{\partial n_i},$$

wo n_i die innere Normale des Oberflächenelementes $d\sigma$.

Für den durch die alleinige Wirkung des Potentiales F in dem ganzen Eisenkörper hervorgerufenen magnetischen Zustand ergibt sich hieraus der Satz:

Zerlegen wir den gegebenen Körper in lauter unendlich dünne Röhren, deren Axen Kraftlinien des Potentiales F sind, so kann die Oberflächen-

belegung erster Ordnung erzeugt werden durch eine Strömung des positiven magnetischen Fluidums in der Richtung der Kraftlinien. In jeder Röhre ist die Menge nördlichen Fluidums, welche durch jene Strömung von dem Anfange derselben zu ihrem Ende geführt wird, gleich:

$$-k\frac{\partial F}{\partial l}d\omega.$$

Die hierdurch erzeugte Oberflächendichtigkeit erster Ordnung ist gleich:

$$k\frac{\partial F}{\partial n_i}.$$

Hier bezeichnet $d\omega$ einen Querschnitt von irgend einer jener Röhren, l das zwischen demselben und ihrem Anfange liegende Stück der Axe, k die Magnetisirungsfunction von F. Neumann, n_i die innere Normale eines Oberflächenelementes $d\sigma$.

Um zu der Oberflächenbelegung zweiter Ordnung zu gelangen, haben wir zunächst das von der Belegung erster Ordnung ausgeübte Potential zu bestimmen. Ist T_i die reciproke Entfernung eines Oberflächenelementes $d\sigma$ von einem im Inneren des Eisenkörpers gelegenen Punkte, so ergibt sich für dieses Potential der Werth:

$$F_1 = k\int T_i\frac{\partial F}{\partial n_i}d\sigma.$$

Wenden wir auf dieses den vorhergehenden Satz an, so erhalten wir für die Oberflächendichtigkeit zweiter Ordnung den Werth:

$$k\frac{\partial F_1}{\partial n_i},$$

und daher wird das von der Oberflächenbelegung zweiter Ordnung ausgeübte Potential:

$$F_2 = k\int T_i\frac{\partial F_1}{\partial n_i}d\sigma.$$

Die wiederholte Anwendung derselben Betrachtungen liefert die weiteren Formeln:

$$F_3 = k\int T_i\frac{\partial F_2}{\partial n_i}d\sigma, \qquad F_4 = k\int T_i\frac{\partial F_3}{\partial n_i}d\sigma.$$

. . . . . .

Durch Addition derselben ergibt sich:

$$F_1 + F_2 + F_3 + \ldots = k \int T_i \frac{\partial (F + F_1 + F_2 + \ldots)}{\partial n_i} d\sigma.$$

Setzen wir:

$$F_1 + F_2 + F_3 + \ldots = Q_i,$$

so ist:

$$Q_i = k \int T_i \frac{\partial (F + Q)}{\partial n_i} d\sigma,$$

also Q_i das inducirte Potential. Die an irgend einer Stelle x, y, z des Eisenkörpers in der Volumeneinheit inducirten magnetischen Momente α, β, γ ergeben sich mit Hülfe der Formeln:

$$\alpha = -k \frac{\partial (F + Q_i)}{\partial x}, \quad \beta = -k \frac{\partial (F + Q_i)}{\partial y}, \quad \gamma = -k \frac{\partial (F + Q_i)}{\partial z},$$

d. h. durch Superposition der successive inducirten Momente erster, zweiter, dritter . . . Ordnung.

Die Anwendbarkeit der im Vorhergehenden entwickelten Methode ist natürlich gebunden an die Convergenz der Reihe:

$$F_1 + F_2 + F_3 + \ldots .$$

welche, wie man leicht sieht, nach steigenden Potenzen von k fortschreitet; da k im allgemeinen weit grösser als 1 ist, so kann diese Convergenz nur dadurch herbeigeführt werden, dass der von der Gestalt des Eisenkörpers abhängende Factor der Functionen F_1, F_2, F_3 . . . in vorwiegendem Maasse der Null sich nähert. Wenn wir aber die Convergenz der Reihe $F_1 + F_2 + F_3 + \ldots$ voraussetzen, so lässt sich dieselbe mittelst der folgenden Betrachtung in die von Carl Neumann[1]) gegebene Entwickelung transformiren.

Die von C. Neumann gegebene Lösung des Problems der magnetischen Induction beruht auf Folgendem. Er leitet zunächst aus dem Potential F der gegebenen magnetisirenden Kraft eine Reihe von neuen Functionen ab durch den Process:

$$F_i' = \frac{1}{4\pi} \int F \frac{\partial T_i}{\partial n_i} d\sigma, \qquad F_i'' = \frac{1}{4\pi} \int F' \frac{\partial T_i}{\partial n_i} d\sigma,$$

. . . . . .

Dann ergibt sich für das inducirte Potential Q_i der Ausdruck:

1) C. Neumann, Untersuchungen über das logarithmische und Newton'sche Potential. p. 248.

$$Q_i = \frac{1}{1+4\pi k}\left\{F_i + \frac{4\pi k}{1+4\pi k}F_i' + \left(\frac{4\pi k}{1+4\pi k}\right)^2 F_i'' + \ldots\right\} - F_i.$$

Zwischen den von uns eingeführten Functionen F_1, F_2, F_3 ... und den Functionen F', F'', F''' ... bestehen die Beziehungen:

$$F_i' = F + \frac{1}{4\pi k}\cdot F_1, \qquad F_i'' = F + \frac{2}{4\pi k}F_1 + \frac{1}{(4\pi k)^2}F_2,$$

$$F_i''' = F + \frac{3}{4\pi k}F_1 + \frac{3}{(4\pi k)^2}F_2 + \frac{1}{(4\pi k)^3}F_3.$$

. . . . . .

Allgemein:

$$F_i^{(n)} = F + \binom{n}{1}\frac{F_1}{4\pi k} + \binom{n}{2}\frac{F_2}{(4\pi k)^2} + \ldots + \binom{n}{n}\frac{F_n}{(4\pi k)^n},$$

und daher:

$$\left(\frac{4\pi k}{1+4\pi k}\right)^n F_i^{(n)} = \left(\frac{4\pi k}{1+4\pi k}\right)^n F + \binom{n}{1}\left(\frac{4\pi k}{1+4\pi k}\right)^n \frac{F_1}{4\pi k}$$
$$+ \binom{n}{2}\left(\frac{4\pi k}{1+4\pi k}\right)^n \frac{F_2}{(4\pi k)^2} + \ldots.$$
$$+ \binom{n}{n}\left(\frac{4\pi k}{1+4\pi k}\right)^n \frac{F_n}{(4\pi k)^n}.$$

Nehmen wir nun an, dass die Glieder der Reihe $F_1 + F_2 + \ldots$ so stark gegen Null convergiren, dass wir dieselbe mit dem Gliede F_n abbrechen können, so werden die folgenden Gleichungen die abweichende Form annehmen:

$$\left(\frac{4\pi k}{1+4\pi k}\right)^{n+m} F_i^{(n+m)} = \left(\frac{4\pi k}{1+4\pi k}\right)^{n+m} F$$
$$+ \binom{n+m}{1}\left(\frac{4\pi k}{1+4\pi k}\right)^{n+m}\frac{F_1}{4\pi k} + \binom{n+m}{2}\left(\frac{4\pi k}{1+4\pi k}\right)^{n+m}\frac{F_2}{(4\pi k)^2}$$
$$+ \ldots.. + \binom{n+m}{n}\left(\frac{4\pi k}{1+4\pi k}\right)^{n+m}\frac{F_n}{(4\pi k)^n}.$$

Somit ergibt sich durch Addition:

$$\sum_0^{n+m}\left(\frac{4\pi k}{1+4\pi k}\right)^{n+m} F_i^{(n+m)} =$$
$$F\sum\left(\frac{4\pi k}{1+4\pi k}\right)^{n+m} + \frac{F_1}{4\pi k}\sum\binom{n+m}{1}\left(\frac{4\pi k}{1+4\pi k}\right)^{n+m}$$
$$+ \frac{F_2}{(4\pi k)^2}\sum\binom{n+m}{2}\left(\frac{4\pi k}{1+4\pi k}\right)^{n+m} + \ldots..$$
$$+ \frac{F_n}{(4\pi k)^n}\sum\binom{n+m}{n}\left(\frac{4\pi k}{1+4\pi k}\right)^{n+m},$$

Digitized by Google

oder, wenn wir die Summen entwickeln:

$$\sum_0^{n+m} \left(\frac{4\pi k}{1+4\pi k}\right)^{n+m} F_i^{(n+m)} =$$

$$F\left\{1+\left(\frac{4\pi k}{1+4\pi k}\right)+\left(\frac{4\pi k}{1+4\pi k}\right)^2+\ldots\right\}$$

$$+\frac{F_1}{1+4\pi k}\left\{1+\binom{2}{1}\left(\frac{4\pi k}{1+4\pi k}\right)+\binom{3}{2}\left(\frac{4\pi k}{1+4\pi k}\right)^2+\ldots\right\}$$

$$+\frac{F_2}{(1+4\pi k)^2}\left\{1+\binom{3}{1}\left(\frac{4\pi k}{1+4\pi k}\right)+\binom{4}{2}\left(\frac{4\pi k}{1+4\pi k}\right)^2+\ldots\right\}$$

$$+\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$

$$+\frac{F_n}{(1+4\pi k)^n}\left\{1+\binom{n+1}{1}\left(\frac{4\pi k}{1+4\pi k}\right)+\binom{n+2}{2}\left(\frac{4\pi k}{1+4\pi k}\right)^2+\ldots\right\},$$

und hieraus:

$$\sum_0^{\infty} \left(\frac{4\pi k}{1+4\pi k}\right)^{n+m} F_i^{(n+m)} = (1+4\pi k)\,(F+F_1+F_2+F_3+\ldots),$$

es ergibt sich somit, dass die Reihe $F_1+F_2+F_3+\ldots$ identisch ist mit dem aus der Neumann'schen Theorie sich ergebenden Werthe von Q_i; gleichzeitig ergibt sich, dass die Reihe $F_1+F_2+F_3+\ldots$, wenn sie überhaupt convergirt, stärker convergirt, als die Neumann'sche Entwickelung.

Zweite Lösung, welche eine unter allen Umständen convergirende Entwickelung liefert.

Der geometrische Apparat, dessen wir uns bei der Lösung bedienen, bleibt im ganzen derselbe, wie bei der vorhergehenden Untersuchung. Wir zerlegen wieder den Eisenkörper in ein System dünner Röhren, deren Wände durch Kraftlinien des Potentiales F gebildet werden. Dagegen werden wir mit Bezug auf die Gestalt des Volumenelementes $\alpha\,\beta\,\alpha'\,\beta'$, welches durch zwei aufeinander folgende Potentialflächen aus irgend einer jener Röhren herausgeschnitten wird, eine völlig andere Annahme eintreten lassen. Wir setzen nämlich fest, dass dieses Volumenelement gegen-

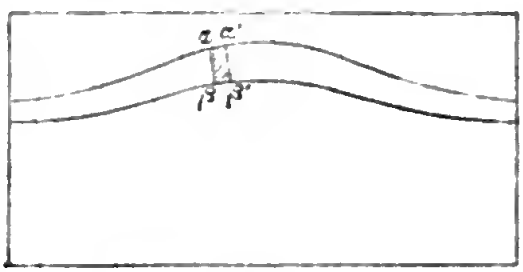


Fig. 2.

wärtig die Gestalt einer äusserst dünnen Scheibe besitze. (Fig. 2). Bezeichnen wir wieder durch F das Potential der gegebenen Kräfte, so ist das durch diese allein in dem Elemente inducirte magnetische Moment:

$$\mu_1 (\alpha \beta \alpha' \beta') = - \frac{k}{1 + 4\pi k} \frac{\partial F}{\partial l} dl \, d\omega .$$

Die entsprechende Belegung der äusseren Oberfläche mit magnetischer Masse ergibt sich aus diesem Werth des in dem Volumenelement inducirten Momentes durch den Process, welchen wir bei der vorhergehenden Untersuchung ausführlich besprochen haben. Nur ist die Menge des in dem betrachteten Canal in Strömung versetzten nordmagnetischen Fluidums gegenwärtig gegeben durch den Ausdruck:

$$- \frac{k}{1 + 4\pi k} \frac{\partial F}{\partial l} d\omega ,$$

und die durch diese Strömung erzeugte Oberflächendichtigkeit:

$$\varepsilon_1 = \frac{k}{1 + 4\pi k} \frac{\partial F}{\partial n_i} .$$

Durch die vorhergehenden Ausdrücke ist diejenige magnetische Vertheilung bestimmt, welche wir im Vorhergehenden die Vertheilung erster Ordnung genannt haben. Wir erhalten die Vertheilung zweiter Ordnung, wenn wir die Kräfte bestimmen, welche von der Vertheilung erster Ordnung auf ein im Inneren des Eisenkörpers abgegrenztes Volumenelement ausgeübt werden, und darnach das magnetische Moment bestimmen, welches in diesem inducirt wird; dabei werden wir wiederum festsetzen, dass die Gestalt des Volumenelementes die einer nach der Richtung der Kraftlinien unendlich dünnen Scheibe sei. Durch diese Festsetzung wird aber eine wesentliche Complication unserer zweiten Methode herbeigeführt. Man bemerkt nämlich leicht, dass im Fall eines Volumenelementes $\alpha \beta \alpha' \beta'$ von der Form einer unendlich dünnen Scheibe die Vertheilung erster Ordnung in ihrer Wirkung nicht vollständig ersetzt wird durch die Belegung der äusseren Oberfläche des Eisenkörpers. Denkt man sich das Element $\alpha \beta \alpha' \beta'$ aus dem letzteren herausgeschnitten, so wird auf den gegenüberstehenden Flächen des dadurch gebildeten Hohlraumes eine Belegung ent-

stehen, und es wird durch dieselbe auf das Innere des Hohlraumes eine Kraft ausgeübt werden, welche für die Berechnung des inducirten Magnetismus zweiter Ordnung von wesentlicher Bedeutung ist. Diese innere Belegung des Hohlraumes $\alpha\beta\alpha'\beta'$ wird somit als ein integrirender Bestandtheil der Belegung erster Ordnung zu betrachten sein. Für die Dichtigkeiten dieser inneren Oberflächenbelegung ergeben sich die Werthe:

$$\text{auf der Fläche } \alpha\beta \qquad \eta_1(\alpha\beta) = -\frac{k}{1+4\pi k}\frac{\partial F}{\partial l},$$

$$\text{auf der Fläche } \alpha'\beta' \qquad \eta_1(\alpha'\beta') = \frac{k}{1+4\pi k}\frac{\partial F}{\partial l}.$$

Was nun die von diesen Belegungen erster Ordnung ausgeübten Kräfte anbelangt, so ergibt sich für das Potential der auf der äusseren Oberfläche gefundenen Belegung der Werth:

$$\Phi_1 = \frac{k}{1+4\pi k}\int T_i \frac{\partial F}{\partial n_i} d\sigma.$$

Aus den auf $\alpha\beta$ und $\alpha'\beta'$ befindlichen Belegungen ergibt sich für das Innere des Elementes $\alpha\beta\alpha'\beta'$ eine Kraft:

$$R_1(\alpha\beta\alpha'\beta') = -\frac{4\pi k}{1+4\pi k}\frac{\partial F}{\partial l}.$$

Wollen wir den inducirten Magnetismus zweiter Ordnung bestimmen, so müssen wir beachten, dass die Kraftlinien des Potentiales Φ_1 mit denen des Potentiales F nicht zusammenfallen. Es wird daher nothwendig, zwischen der Wirkung des Potentiales Φ_1 und der Wirkung der Kräfte R_1 zu trennen. Wir können das Potential Φ_1 gerade so behandeln, als ob dasselbe irgend welchen äusseren Kräften entspräche, welche zu den inneren Kräften R_1 unabhängig von diesen noch hinzukämen. Construiren wir dann ein Volumenelement $\alpha_1\beta_1\alpha_1'\beta_1'$, welches mit Bezug auf das Potential Φ_1 dieselben Eigenschaften besitzt, wie das Element $\alpha\beta\alpha'\beta'$ mit Bezug auf F, so ergibt sich für das in demselben inducirte magnetische Moment der Werth:

$$\mu_2(\alpha_1\beta_1\alpha_1'\beta_1') = -\frac{k}{1+4\pi k}\frac{\partial \Phi_1}{\partial l_1} dl_1 d\omega_1.$$

Dagegen wird durch die Kraft R_1 in dem Volumenelement $\alpha\beta\alpha'\beta'$ ein magnetisches Moment:

$$\dot{\mu}_2(\alpha\beta\alpha'\beta') = -\frac{4\pi k^2}{(1+4\pi k)^2}\frac{\partial F}{\partial l}\,dl\,d\omega$$

inducirt. Die beiden so bestimmten unabhängig voneinander bestehenden Vertheilungen lassen sich ersetzen durch eine einzige Belegung der äusseren Oberfläche, deren Dichtigkeit gegeben ist durch:

$$\varepsilon_2 = \frac{k}{1+4\pi k}\frac{\partial \Phi_1}{\partial n_i} + \frac{4\pi k^2}{(1+4\pi k)^2}\frac{\partial F}{\partial n_i}.$$

Zu der Wirkung dieser auf der äusseren Oberfläche des Eisenkörpers befindlichen Vertheilung kommen wieder hinzu die Wirkungen der inneren Belegungen auf den Flächen $\alpha_1\beta_1$, α_1', β_1' und $\alpha\beta$, $\alpha'\beta'$. Für die Dichtigkeiten derselben ergibt sich:

$$\text{Auf } \alpha_1\beta_1 \qquad \eta_2(\alpha_1\beta_1) = -\frac{k}{1+4\pi k}\cdot\frac{\partial \Phi_1}{\partial l_1},$$

$$\text{Auf } \alpha_1'\beta_1' \qquad \eta_2(\alpha_1'\beta_1') = \frac{k}{1+4\pi k}\cdot\frac{\partial \Phi_1}{\partial l_1},$$

$$\text{Auf } \alpha\beta \qquad \eta_2(\alpha\beta) = -\frac{4\pi k^2}{(1+4\pi k)^2}\cdot\frac{\partial F}{\partial l},$$

$$\text{Auf } \alpha'\beta' \qquad \eta_2(\alpha'\beta') = \frac{4\pi k^2}{(1+4\pi k)^2}\cdot\frac{\partial F}{\partial l}.$$

Das Potential der Belegung ε_2 ist gegeben durch:

$$\Phi_2 = \frac{k}{1+4\pi k}\int T_i\frac{\partial \Phi_1}{\partial n_i}\,d\sigma + \frac{4\pi k}{1+4\pi k}\Phi_1.$$

Die Belegungen auf $\alpha_1\beta_1$ und $\alpha_1'\beta_1'$ üben auf das Element $\alpha_1\beta_1\alpha_1'\beta_1'$ eine Kraft aus, welche gegeben ist durch:

$$R_2(\alpha_1\beta_1\alpha_1'\beta_1') = -\frac{4\pi k}{1+4\pi k}\frac{\partial \Phi_1}{\partial l_1}.$$

Die von den Belegungen auf $\alpha\beta$ und $\alpha'\beta'$ auf das Innere des Elementes $\alpha\beta\alpha'\beta'$ ausgeübte Kraft ist:

$$R_2(\alpha\beta\alpha'\beta') = -\left(\frac{4\pi k}{1+4\pi k}\right)^2\frac{\partial F}{\partial l}.$$

Um die durch diese Kräfte hervorgerufene Vertheilung dritter Ordnung zu bestimmen, ist es nothwendig, zu den im Vorhergehenden betrachteten Volumenelementen noch ein drittes hinzuzunehmen, welches von zwei Potentialflächen

Φ_2 und den entsprechenden Kraftlinien begrenzt wird. Bezeichnen wir dieses Volumenelement durch $\alpha_2\beta_2\alpha_2'\beta_2'$, so ergeben sich die Formeln:

$$\mu_3(\alpha_2\beta_2\alpha_2'\beta_2') = -\frac{k}{1+4\pi k}\frac{\partial\Phi_2}{\partial l_2}\,dl_2\,d\omega_2,$$

$$\mu_3(\alpha_1\beta_1\alpha_1'\beta_1') = -\frac{4\pi k^2}{(1+4\pi k)^2}\cdot\frac{\partial\Phi_1}{\partial l_1}\,dl_1\,d\omega_1,$$

$$\mu_3(\alpha\beta\alpha'\beta') = -\frac{(4\pi k)^2 k}{(1+4\pi k)^3}\cdot\frac{\partial F}{\partial l}\,dl\,d\omega.$$

Diese drei Vertheilungen lassen sich wieder ersetzen durch eine einzige Vertheilung magnetischer Massen auf der äusseren Oberfläche des Eisenkörpers, deren Dichtigkeit gegeben ist durch:

$$\varepsilon_3 = \frac{k}{1+4\pi k}\frac{\partial\Phi_2}{\partial n_i} + \frac{4\pi k^2}{(1+4\pi k)^2}\frac{\partial\Phi_1}{\partial n_i} + \frac{(4\pi k)^2 k}{(1+4\pi k)^3}\cdot\frac{\partial F}{\partial n_i}.$$

Hierzu kommen noch die Belegungen im Inneren:

$$\eta_3(\alpha_2\beta_2) = -\frac{k}{1+4\pi k}\frac{\partial\Phi_2}{\partial l_2}, \quad \eta_3(\alpha_2'\beta_2') = \frac{k}{1+4\pi k}\frac{\partial\Phi_2}{\partial l_2},$$

$$\eta_3(\alpha_1\beta_1) = -\frac{4\pi k^2}{1+4\pi k}\frac{\partial\Phi_1}{\partial l_1}, \quad \eta_3(\alpha_1'\beta_1') = \frac{4\pi k^2}{1+4\pi k}\cdot\frac{\partial\Phi_1}{\partial l_1},$$

$$\eta_3(\alpha\beta) = -\frac{(4\pi k)^2 k}{(1+4\pi k)^3}\frac{\partial F}{\partial l}, \quad \eta_3(\alpha'\beta') = \frac{(4\pi k)^2 k}{1+4\pi k}\cdot\frac{\partial F}{\partial l}.$$

Für das durch die Belegung ε_3 ausgeübte Potential ergibt sich:

$$\Phi_3 = \frac{k}{1+4\pi k}\int T_i\frac{\partial\Phi_2}{\partial n_i}\,d\sigma + \frac{4\pi k}{1+4\pi k}\,\Phi_2.$$

Für die von den inneren Belegungen ausgeübten Kräfte:

$$R_3(\alpha_2\beta_2\alpha_2'\beta_2') = -\frac{4\pi k}{1+4\pi k}\frac{\partial\Phi_2}{\partial l_2},$$

$$R_3(\alpha_1\beta_1\alpha_1'\beta_1') = -\left(\frac{4\pi k}{1+4\pi k}\right)^2\cdot\frac{\partial\Phi_1}{\partial l_1},$$

$$R_3(\alpha\beta\alpha'\beta') = -\left(\frac{4\pi k}{1+4\pi k}\right)^3\frac{\partial F}{\partial l}.$$

Ganz in derselben Weise ergibt sich ein viertes System von Formeln, durch welches die inducirte Vertheilung vierter Ordnung und die von derselben ausgeübten Wirkungen bestimmt werden.

$$\mu_4(\alpha_3\beta_3\alpha_3'\beta_3') = -\frac{k}{1+4\pi k}\frac{\partial \Phi_3}{\partial l_3}\,dl_3\,d\omega_3,$$

$$\mu_4(\alpha_2\beta_2\alpha_2'\beta_2') = -\frac{4\pi k^2}{(1+4\pi k)^2}\cdot\frac{\partial \Phi_2}{\partial l_2}\,dl_2\,d\omega_2,$$

$$\mu_4(\alpha_1\beta_1\alpha_1'\beta_1') = -\frac{(4\pi k)^2 k}{(1+4\pi k)^3}\frac{\partial \Phi_1}{\partial l_1}\,dl_1\,d\omega_1,$$

$$\mu_4(\alpha\beta\alpha'\beta') = -\frac{(4\pi k)^3 k}{(1+4\pi k)^4}\frac{\partial F}{\partial l}\,dl\,d\omega,$$

$$\Phi_4 = \frac{k}{1+4\pi k}\int T_i\frac{\partial \Phi_3}{\partial n_i}\,d\sigma + \frac{4\pi k}{1+4\pi k}\,\Phi_3,$$

$$R_1(\alpha_3\beta_3\alpha_3'\beta_3') = -\left(\frac{4\pi k}{1+4\pi k}\right)\cdot\frac{\partial \Phi_3}{\partial l_3}\cdot$$

$$R_1(\alpha_2\beta_2\alpha_2'\beta_2') = -\left(\frac{4\pi k}{1+4\pi k}\right)^2\cdot\frac{\partial \Phi_2}{\partial l_2}\cdot$$

$$R_4(\alpha_1\beta_1\alpha_1'\beta_1') = -\left(\frac{4\pi k}{1+4\pi k}\right)^3\cdot\frac{\partial \Phi_1}{\partial l_1},$$

$$R_4(\alpha\beta\alpha'\beta') = -\left(\frac{4\pi k}{1+4\pi k}\right)^4\cdot\frac{\partial F}{\partial l}\cdot$$

Werden diese Entwickelungen weiter und weiter fortgesetzt, so ergibt sich schliesslich durch Addition der für die aufeinanderfolgenden Belegungen der äusseren Oberfläche aufgestellten Potentialformeln die Gleichung:

$$\Phi_1 + \Phi_2 + \Phi_3 + \ldots$$
$$= \frac{k}{1+4\pi k}\int T_i\frac{\partial}{\partial n_i}(F + \Phi_1 + \Phi_2 + \ldots)\,d\sigma$$
$$+ \frac{4\pi k}{1+4\pi k}(\Phi_1 + \Phi_2 + \Phi_3 + \ldots).$$

Wenn, wie im Folgenden noch zu zeigen ist, die Functionen Φ gegen Null convergiren, so kann diese Gleichung in der Form geschrieben werden:

$$\Phi_1 + \Phi_2 + \Phi_3 + \ldots = \kappa\int T_i\frac{\partial}{\partial n_i}(F + \Phi_1 + \Phi_2 + \Phi_3 + \ldots)\,d\sigma.$$

Die Summe der Potentiale der aufeinanderfolgenden Belegungen der äusseren Oberfläche, d. h. das Potential:

$$Q_i = \Phi_1 + \Phi_2 + \Phi_3 + \ldots.$$

der durch die Superposition derselben entstehenden Belegung der äusseren Oberfläche genügt also in der That der Gleichung:

$$Q_i = k \int T_i \frac{\partial (F + Q_i)}{\partial n_i} d\sigma,$$

welche durch die Poisson'sche Theorie gefordert wird.

Für das in einem Volumenelement $\alpha\beta\alpha'\beta'$ inducirte Gesammtmoment, dasselbe reducirt auf die Einheit des Volumens, ergibt sich durch Addition der inducirten Momente erster, zweiter, dritter . . . Ordnung der Werth:

$$\frac{\mu_1 + \mu_2 + \mu_3 + \cdots}{dl\, d\omega} (\alpha\beta\alpha'\beta') =$$

$$-\frac{k}{1+4\pi k}\left\{1 + \frac{4\pi k}{1+4\pi k} + \left(\frac{4\pi k}{1+4\pi k}\right)^2 + \cdots\right\}\frac{\partial F}{\partial l} = -k\frac{\partial F}{\partial l}.$$

Die Componenten dieses Momentes nach den Richtungen der Coordinatenaxen besitzen die Werthe:

$$-k\frac{\partial F}{\partial x}, \qquad -k\frac{\partial F}{\partial y}, \qquad -k\frac{\partial F}{\partial z},$$

wo x, y, z die Coordinaten derjenigen Stelle im Inneren des Eisenkörpers bezeichnen, für welche das Moment berechnet werden soll.

Ebenso ergibt sich das Gesammtmoment, welches in einem Volumenelement $\alpha_1\beta_1\alpha_1'\beta_1'$ inducirt wird, durch Addition der für die Momente zweiter, dritter . . . Ordnung aufgestellten Formeln. Wir erhalten, indem wir wieder durch das Volumen des Elementes dividiren:

$$\frac{\mu_2 + \mu_3 + \mu_4 + \cdots}{dl_1\, d\omega_1} (\alpha_1\beta_1\alpha_1'\beta_1') = -k\frac{\partial \Phi_1}{\partial l_1},$$

und für die Componenten des Momentes nach der Richtung der Coordinatenaxen:

$$-k\frac{\partial \Phi_1}{\partial x}, \qquad -k\frac{\partial \Phi_1}{\partial y}, \qquad -k\frac{\partial \Phi_1}{\partial z}.$$

Die Componenten des in einem Volumenelemente $\alpha_2\beta_2\alpha_2'\beta_2'$ inducirten Gesammtmomentes, reducirt auf die Einheit des Volumens, werden bestimmt durch die Ausdrücke:

$$-k\frac{\partial \Phi_2}{\partial x}, \qquad -k\frac{\partial \Phi_2}{\partial y}, \qquad -k\frac{\partial \Phi_2}{\partial z} \quad \text{u. s. f.}$$

Nun entsteht aber der ganze in dem Eisenkörper inducirte Magnetismus durch Superposition der in den Elementen

$\alpha\beta\ \alpha'\beta'$, $\alpha_1\beta_1\ \alpha_1'\beta_1'$ ... inducirten Momente. Bezeichnen wir also durch A, B, Γ die an irgend einer Stelle x, y, z des Eisenkörpers in der Volumeneinheit inducirten Momente, genommen nach den Richtungen der Coordinatenaxen, so ergeben sich die Formeln:

$$A = -k\frac{\partial}{\partial x}\{F + \Phi_1 + \Phi_2 + \Phi_3 + \ldots\},$$

oder:
$$A = -k\frac{\partial(F + Q_i)}{\partial x}.$$

Ebenso: $B = -k\frac{\partial(F + Q_i)}{\partial y}$, $\Gamma = -k\frac{\partial(F + Q_i)}{\partial z}$

in vollkommener Uebereinstimmung mit der Poisson'schen Theorie.

Die im Vorhergehenden berechneten Oberflächenpotentiale Φ_1, Φ_2... stehen in sehr einfacher Beziehung zu den von C. Neumann eingeführten Functionen F', F'' ... Setzen wir:

$$\varkappa = \frac{4\pi k}{1 + 4\pi k},$$

so ergibt sich:

$$\Phi_1 = \varkappa \cdot \frac{1}{4\pi}\int T_i \frac{\partial F}{\partial n_i} d\sigma,$$

oder mit Hülfe der von C. Neumann gegebenen Formeln:

$$\Phi_1 = \varkappa(F_i' - F_i).$$

Ferner wird:

$$\Phi_2 = \varkappa \cdot \frac{1}{4\pi}\int T_i \frac{\partial \Phi_1}{\partial n_i} d\sigma + \varkappa\Phi_1, \quad \Phi_2 = \varkappa^2(F_i'' - F_i').$$

Ebenso:
$$\Phi_3 = \varkappa^3(F_i''' - F_i'')$$
. . . . . .

Da nun die Functionen F, F_i', F_i'', F_i''' ... gegen eine Constante convergiren, so convergiren die Functionen Φ_1, Φ_2, Φ_3... gegen Null. Ferner ergibt sich aus den gefundenen Beziehungen, dass der von C. Neumann für das inducirte Potential gegebene Ausdruck:

$$Q_i = (1 - \varkappa)\{F_i + \varkappa F_i' + \varkappa^2 F_i'' + \ldots\} - F_i$$

mit dem Ausdruck:

$$Q_i = \Phi_1 + \Phi_2 + \Phi_3 + \ldots$$

identisch ist.

II. Anwendung der entwickelten Methoden auf Körper von specieller Gestalt bei constanter magnetisirender Kraft.

1. Der Körper hat die Gestalt eines Ellipsoides. Das Potential der gegebenen magnetisirenden Kräfte sei:

$$F = -Ax - By - Cz.$$

Halten wir uns an die erste der im Vorhergehenden entwickelten Methoden, so wird:

$$F_1 = k\int T_i \left\{ \frac{\partial F}{\partial x}\cdot\frac{dx}{dn_i} + \frac{\partial F}{\partial y}\cdot\frac{dy}{dn_i} + \frac{\partial F}{\partial z}\cdot\frac{dz}{dn_i} \right\} d\sigma$$

$$= -k\int T_i \{A\cos(x, n_i) + B\cos(y, n_i) + C\cos(z, n_i)\}\, d\sigma,$$

oder nach einem bekannten Satze, wenn durch M, N, P die in der Anziehung eines homogenen Ellipsoides auftretenden Constanten bezeichnet werden:

$$F_1 = k(MAx + NBy + PCz).$$

Ebenso:

$$F_2 = k^2\int T_i \{MA\cos(x, n_i) + NB\cos(y, n_i) + PC\cos(z n_i)\}\, d\sigma$$

$$= -k^2(M^2Ax + N^2By + P^2Cz),$$

$$F_3 = k^3(M^3Ax + N^3By + P^3Cz)$$

$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$

Somit:

$$Q_i = kMAx\{1 - kM + k^2M^2 - + ..\}$$
$$+ kNBy\{1 - kN + k^2N^2 - + ..\}$$
$$+ kPCz\{1 - kP + k^2P^2 - + ..\},$$

die in den Klammern enthaltenen Reihen convergiren nur, wenn:

$$kM < 1,\ kN < 1,\ kP < 1.$$

Sind diese Bedingungen nicht gleichzeitig zu erfüllen, ist also z. B. zwar $kP < 1$, dagegen kM und $kN > 1$, so behält die für Q_i gegebene Entwickelung einen bestimmten Werth nur dann, wenn gleichzeitig A und B verschwinden. Ist dies der Fall, so ergibt sich:

$$Q_i = \frac{kPCz}{1+kP},\quad F_i + Q_i = -\frac{Cz}{1+kP}.$$

In der That also bestätigt sich die im vorhergehenden Abschnitt ausgesprochene Vermuthung, dass die Anwendbarkeit der ersten Methode auf specielle Fälle beschränkt ist.

Für die bei Zugrundelegung der zweiten Methode zu berechnenden Functionen ergibt sich:

$$\Phi_1 = \frac{k}{1+4\pi k}\{MAx + NBy + PCz\},$$

$$\Phi_2 = \frac{k}{1+4\pi k}\left\{\frac{4\pi - M.k}{1+4\pi k}MAx + \frac{4\pi - N.k}{1+4\pi k}NBy + \frac{4\pi - P.k}{1+4\pi k}PCz\right\},$$

$$\Phi_3 = \frac{k}{1+4\pi k}\left\{\left(\frac{4\pi - M.k}{1+4\pi k}\right)^2 MAx + \left(\frac{4\pi - N.k}{1+4\pi k}\right)^2 NBy + \left(\frac{4\pi - P.k}{1+4\pi k}\right)^2 PCz\right\}$$

. . . . . .

Woraus:

$$Q_i = \frac{kMAx}{1+kM} + \frac{kNBy}{1+kN} + \frac{kPCz}{1+kP},$$

$$Q_i + F_i = -\frac{Ax}{1+kM} - \frac{By}{1+kN} - \frac{Cz}{1+kP},$$

$$A = \frac{kA}{1+kM}, \quad B = \frac{kB}{1+kN}, \quad \Gamma = \frac{kC}{1+kP}.$$

2. Der Körper hat die Form eines Cylinders mit Geradendflächen. Die constante magnetisirende Kraft ist der Cylinderaxe parallel gerichtet. Die Untersuchung eines Körpers von der angegebenen Gestalt besitzt ein besonderes Interesse deshalb, weil bei der Construction von Magnetometern und Galvanometern vorzugsweise cylindrische Magnete von rechteckigem oder kreisförmigem Querschnitt zur Anwendung kommen. Vielleicht liegt in den vorhergehenden Betrachtungen ein Mittel, das Problem der magnetischen Induction für einen solchen Körper etwas weiter zu verfolgen, als dies seither geschehen ist. Nehmen wir die x-Axe des Coordinatensystems parallel der Axe des Cylinders, so ist:

$$F = -Ax.$$

Die Oberflächenbelegung erster Ordnung reducirt sich für die äussere Oberfläche auf eine Belegung der Geradendflächen. Bezeichnen wir als Anfangsfläche des Cylinders diejenige, durch welche die Kraftlinien in denselben eintreten, als Endfläche diejenige, durch welche sie ihn ver-

lassen, so ergibt sich bei Zugrundelegung unserer zweiten Methode für die Anfangsfläche die Dichtigkeit der Belegung:

$$\varepsilon_1 = -\frac{k}{1+4\pi k} A,$$

für die Endfläche: $\varepsilon_1' = \frac{k}{1+4\pi k} A.$

Das von dieser ersten Belegung der äusseren Oberfläche ausgeübte Potential kann zerlegt werden in zwei Theile, von welchen der erste Φ_1 herrührt von der Anfangsfläche, der zweite Φ_1' von der Endfläche. Im Falle eines kreisförmigen Querschnittes des Cylinders sind Φ_1 und Φ_1' die Potentiale von homogen mit Masse belegten Kreisscheiben und können nach H. Weber dargestellt werden in der Form:

$$\Phi_1 = -\frac{k}{1+4\pi k} A \int_0^\infty e^{\pm \xi z} J'(r_1 \xi) . J^0(r \xi) \frac{d\xi}{\xi},$$

$$\Phi_1' = \frac{k}{1+4\pi k} A \int_0^\infty e^{\pm \xi z} J'(r_1 \xi) . J^0(r \xi) \frac{d\xi}{\xi}.$$

Hier ist r_1 der Halbmesser des cylindrischen Querschnitts; r und z sind Cylindercoordinaten irgend eines Punktes mit Bezug auf ein Coordinatensystem, dessen Anfangspunkt beziehungsweise im Mittelpunkt der Anfangsfläche oder der Endfläche des Cylinders gelegen ist.

Zu der Wirkung dieser Potentiale kommt noch hinzu die Wirkung der inneren Kräfte R_1, welche den Kraftlinien des gegebenen Potentiales F gleich gerichtet sind, und deren Stärke gegeben ist durch:

$$R_1 = \frac{4\pi k}{1+4\pi k} A.$$

Bei der Herstellung der Oberflächenbelegung zweiter Ordnung machen wir wiederum Gebrauch von dem Princip der Superposition, und zwar insofern, als wir die Wirkung der Potentiale Φ_1' und Φ_1 getrennt untersuchen. Wir zerlegen zunächst die Endfläche des Cylinders in einzelne Elemente, deren Inhalt der Einfachheit halber gleich der Einheit des Flächeninhalts genommen werden möge. Jedes derselben machen wir zur Anfangsfläche eines in den Cylin-

der eindringenden Canals, dessen Mantellinien Kraftlinien des Potentiales Φ_1' sind, und welcher auf der anderen Seite durch den Mantel oder durch die Anfangsfläche des Cylinders begrenzt wird. Durch jeden dieser Canäle strömt dann von der Endfläche des Cylinders hinweg die Menge:

$$-\frac{k}{1+4\pi k}\frac{\partial \Phi_1'}{\partial n_i} = \frac{2\pi k \varepsilon_1'}{1+4\pi k}$$

von nordmagnetischem Fluidum; die Dichtigkeit der auf der Endfläche befindlichen Belegung wird dadurch vermindert um den Betrag:

$$\frac{2\pi k \varepsilon_1'}{1+4\pi k} = \frac{2\pi k^2}{(1+4\pi k)^2} A.$$

Andererseits wird durch die Wirkung der inneren Kräfte R_1 eine Belegung der Oberfläche erzeugt, deren Dichtigkeit für die Endfläche gleich ist:

$$\frac{4\pi k^2}{(1+4\pi k)^2} A,$$

für die Anfangsfläche gleich:

$$-\frac{4\pi k^2}{(1+4\pi k)^2} A.$$

Durch die gleichzeitige Wirkung des Potentiales Φ_1' und der Kräfte R_1 wird also die Dichtigkeit der Belegung der Endfläche vermehrt um den Betrag:

$$\frac{2\pi k^2}{(1+4\pi k)^2} A.$$

Bezeichnen wir die Fläche des Cylinderquerschnittes durch f, so wird gleichzeitig die Menge:

$$\frac{2\pi k^2}{(1+4\pi k)^2} A \cdot f$$

von nordmagnetischem Fluidum auf der Mantelfläche und der Anfangsfläche des Cylinders niedergeschlagen in einer Dichtigkeit, welche durch die Ausbreitung der dem Potential Φ_1' angehörenden Kraftlinien näher bestimmt wird. Die Dichtigkeit der dadurch entstehenden Belegungen ist gegeben durch:

$$\frac{k}{1+4\pi k}\frac{\partial \Phi_1'}{\partial n_i},$$

wo n_i die innere Normale an irgend einer Stelle der Mantelfläche oder der Anfangsfläche des Cylinders bezeichnet.

Da nun ganz dieselben Betrachtungen auch auf das Potential Φ_1 der Anfangsfläche Anwendung finden, so ergibt sich für die gesammte magnetische Vertheilung, wie sie durch den ersten und zweiten Inductionsact hergestellt wird, das Resultat:

Auf den Geradendflächen des Cylinders wird eine Belegung mit nordmagnetischem, bezw. südmagnetischem Fluidum hervorgerufen, deren Dichtigkeit gegeben ist durch:

$$\frac{k}{1+4\pi k}\left(1+\frac{2\pi k}{1+4\pi k}\right)A.$$

Auf der Mantelfläche des Cylinders und seiner Anfangsfläche wird die Menge nordmagnetischen Fluidums:

$$\frac{2\pi k^2}{(1+4\pi k)^2}\cdot Af,$$

auf der Mantelfläche und der Endfläche eine ebenso grosse Menge südmagnetischen Fluidums ausgebreitet. Die Dichtigkeit der dadurch entstehenden Belegung ist für die Mantelfläche gegeben durch:

$$\frac{k}{1+4\pi k}\cdot\frac{\partial(\Phi_1+\Phi_1')}{\partial n_i},$$

für die Anfangsfläche durch:

$$\frac{k}{1+4\pi k}\cdot\frac{\partial\Phi_1'}{\partial n_i},$$

für die Endfläche durch:

$$\frac{k}{1+4\pi k}\cdot\frac{\partial\Phi_1}{\partial n_i}.$$

III. Ueber die experimentelle Prüfung der Poisson'schen Theorie.

Die Frage, welche Beobachtungen vorzugsweise zur Prüfung der Poisson'schen Theorie sich eignen, kann nicht wohl entschieden werden, ohne dass zuvor einige Resultate der theoretischen und experimentellen Forschung in Erinnerung gebracht werden. Die Gleichungen, von welchen das Problem des inducirten Magnetismus abhängt, sind gegenwärtig nur in solchen Fällen gelöst, in welchen die Magnetisirungsfunction k als eine Constante betrachtet, bezw. durch einen constant bleibenden Mittelwerth ersetzt werden kann. Wir werden daher auch im Folgenden die Betrachtung be-

schränken auf solche Fälle, in welchen bei der Lösung der Poisson'schen Gleichung die Annahme eines constanten k zulässig ist. Unter dieser Voraussetzung wird das Potential des inducirten Magnetismus bestimmt durch die Gleichung:

$$Q_i = k \int T_i \frac{\partial (F + Q_i)}{\partial n_i} \cdot d\sigma,$$

welche erfüllt bleibt, wenn alle linearen Dimensionen der rechten Seite und gleichzeitig die Potentiale Q_i und F in demselben Maassstabe vergrössert werden. Daraus ergibt sich der Satz: Werden ähnliche und ähnlich liegende Körper an entsprechenden Stellen magnetisirenden Kräften von gleicher Richtung und Stärke unterworfen, so sind die in der Volumeneinheit inducirten Momente gleich, die ganzen Momente dem Volumen proportional.

Ist ferner für einen Körper von beliebiger Gestalt aber von der Einheit des Volumens das Problem der magnetischen Induction gelöst, bei irgend einem Werth des inducirenden Potentiales F, so bleibt die Gleichung:

$$Q_i = k \int T_i \frac{\partial (F + Q_i)}{\partial n_i} d\sigma$$

erfüllt, wenn F und Q_i mit demselben Zahlenfactor multiplicirt werden. D. h. wenn k als constant betrachtet wird, ist das inducirte Potential dem inducirenden proportional und Gleiches gilt daher auch für die inducirten Momente in ihrem Verhältniss zu der inducirenden Kraft. Ergeben sich also für die Einheit der letzteren die Werthe α, β, γ der inducirten Momente, so werden einer inducirenden Kraft f die Momente $\mathrm{A} = \alpha f$, $\mathrm{B} = \beta f$, $\Gamma = \gamma f$ entsprechen. Hierbei sind die Grössen α, β, γ abhängig von k, von der Gestalt des Körpers und von der Richtung der magnetisirenden Kraft. Wenn aber die Functionen A, B, Γ den Poisson'schen Gleichungen genügen für den seither festgehaltenen Werth von k, so wird dies auch noch der Fall sein, wenn dieser Werth durch einen anderen ersetzt wird, wie er der neuen magnetisirenden Kraft entspricht. Die in einem Körper von der Einheit des Volumens durch eine constante Kraft inducirten Momente können somit dargestellt werden

durch das Product aus der magnetisirenden Kraft und gewissen Factoren, welche von der Gestalt des Körpers, der Richtung der Kraft und von der Magnetisirungsfunction k abhängig sind.

Fassen wir die erhaltenen Resultate zusammen, so ergibt sich, dass das in einem beliebigen Körper durch eine constante Kraft inducirte magnetische Moment G dargestellt werden kann durch einen Ausdruck von der Form:

$$G = \gamma . v . f,$$

wo f die magnetisirende Kraft, v das Volumen des Körpers bezeichnet. Der Factor γ ist gleich dem magnetischen Momente, welches in einem ähnlich gestalteten Körper von der Einheit des Volumens durch eine Kraft von gleicher Richtung und Grösse inducirt würde, dividirt durch diese Kraft. Es ist demnach γ im allgemeinen abhängig von der Gestalt des Körpers, der Richtung der magnetisirenden Kraft und der Magnetisirungsfunction k. Wir werden im Folgenden die Function γ, den Quotienten aus dem in der Volumeneinheit eines Körpers durch eine gegebene constante Kraft inducirten Moment und aus dieser Kraft selbst bezeichnen als die Magnetisirungsfunction des betrachteten Körpers. Wir werden also in diesem Sinne von der Magnetisirungsfunction der Kugel, des Ellipsoides, des Cylinders sprechen. Bei einem und demselben Körper ist die Magnetisirungsfunction γ abhängig von der Richtung und Stärke der magnetisirenden Kraft, im allgemeinen abhängig von den Gestaltsverhältnissen der Körper, sodass ähnliche Körper dieselbe Magnetisirungsfunction besitzen. Bezeichnen wir das in der Volumeneinheit eines Körpers inducirte Moment durch m, so ist:

$$\gamma = \frac{m}{f}.$$

Denken wir uns γ als Function von f bestimmt, so werden wir mit Hülfe der vorhergehenden Gleichung jede der drei Grössen γ, m, f durch eine der anderen auszudrücken im Stande sein. Wir können also auch die Magne-

tisirungsfunction γ darstellen als Function des in der Volumeneinheit inducirten Momentes m. Diese zuerst von Rowland benutzte Darstellung soll auch im Folgenden zur Anwendung gebracht werden.

Mit Bezug auf die im Vorhergehenden gegebene Definition der Magnetisirungsfunction eines beliebig gestalteten Körpers besteht die Bedeutung der Poisson'schen Theorie darin, dass sie einen Zusammenhang zwischen den Magnetisirungsfunctionen verschiedener Körper herstellt, sodass, wenn für irgend einen Körper die Magnetisirungsfunction auf experimentellem Wege ermittelt ist, die Magnetisirungsfunctionen aller übrigen Körper aus dieser einen ein für allemal bestimmten berechnet werden können. Die Prüfung der Theorie wird dann darin bestehen, dass man die für irgend einen Körper aus Beobachtungen bestimmte Magnetisirungsfunction vergleicht mit dem aus der Theorie berechneten Werthe derselben. Für diejenigen Fälle, auf welche die theoretische Betrachtung bisher ausgedehnt wurde, gestaltet sich die Rechnung in folgender Weise.

Bei einem geschlossenen Ringe, welcher der Wirkung constanter, gegen seine Querschnitte senkrecht gerichteter Kräfte unterworfen wird, kann den Poisson'schen Gleichungen genügt werden, wenn man $Q_i = 0$ setzt. Man erhält dann für das in der Volumeneinheit inducirte magnetische Moment:

$$m = k \cdot f,$$

wenn f der constante Werth der magnetischen Kräfte ist. Es ergibt sich hieraus, dass die F. Neumann'sche Constante definirt werden kann als die Magnetisirungsfunction eines Ringes, welcher durch eine constante, seiner Axe parallelen Kraft magnetisirt wird. Ganz ebenso gestaltet sich aber auch die Lösung für einen unendlich langen Cylinder, welcher der Wirkung einer constanten, seiner Axe parallelen Kraft unterworfen wird. Die Function k kann also ebenso gut als Magnetisirungsfunktion eines solchen Cylinders definirt werden. Aus dieser Magnetisirungsfunction k des unendlich langen Cylinders kann die Magnetisirungsfunction des Ellipsoides in folgender Weise abgeleitet werden. Im Innern des Cylinders schneiden wir ein Ellipsoid von der Einheit des

Volumens aus, dessen Axenrichtungen durch x, y, z bezeichnet werden mögen. Das gesammte in diesem Ellipsoid inducirte Moment ist dann $m = k.f$, und die Richtung desselben fällt mit der Richtung der auf den Cylinder wirkenden Kraft zusammen. Sind A, B, Γ die Componenten des Momentes m nach den Richtungen x, y, z, ferner a, b, c die Componenten von f nach denselben Richtungen, so ist:

$$\mathrm{A} = k.a, \quad \mathrm{B} = k.b, \quad \Gamma = k.c.$$

Auf das Innere des Ellipsoides wirkt die Kraft f, ausserdem aber die Belegung des Hohlraumes, welcher entsteht, wenn man sich das Ellipsoid aus dem Innern des Cylinders herausgenommen denkt. Für die Componenten der auf das Ellipsoid wirkenden magnetisirenden Kraft ergeben sich somit die Werthe:

$$A = a + M\mathrm{A}, \quad B = b + N\mathrm{B}, \quad C = c + P\Gamma.$$

Schreiben wir die Gleichung für die inducirten Momente in der Form:

$$\mathcal{A} = \frac{k(a + M\mathrm{A})}{1 + kM},$$

so erhalten wir:

$$\mathrm{A} = \frac{kA}{1 + kM}, \quad \mathrm{B} = \frac{kB}{1 + kN}, \quad \Gamma = \frac{kC}{1 + kP},$$

und hieraus ergibt sich die Magnetisirungsfunction des Ellipsoides mit Hülfe der Formel:

$$\frac{m}{F} = \frac{\sqrt{\mathrm{A}^2 + \mathrm{B}^2 + \Gamma^2}}{\sqrt{A^2 + B^2 + C^2}}.$$

In dem für die experimentelle Untersuchung besonders geeigneten Falle, in welchem die magnetisirende Kraft zusammenfällt mit einer der Axen des Ellipsoides, beispielsweise mit der z-Axe, ergibt sich für die Magnetisirungsfunction der Werth:

$$\gamma = \frac{\Gamma}{C} = \frac{k}{1 + kP}.$$

Die von dem Axenverhältniss abhängende Constante P hat für den Fall der Kugel den Werth $\frac{1}{3}\pi$, in dem Fall einer unendlich grossen z-Axe, d. h. für den unendlich langen Cylinder den Werth Null, in dem Fall einer unendlich kleinen z-Axe, d. h. für eine unendlich dünne Scheibe den Werth 4π.

Die experimentellen Untersuchungen sind in der Mehrzahl gerichtet auf die Bestimmung der Magnetisirungsfunction k durch Beobachtung an Ringen oder gestreckten cylindrischen Stäben. Abgesehen von gewissen Abweichungen, welche für den vorliegenden Zweck ohne Bedeutung sind, kann nach diesen Untersuchungen die Function k in ihrer Abhängigkeit von dem in der Volumeneinheit inducirten Moment m dargestellt werden durch eine parabolische Curve mit geneigter Axe.[1])

Bestimmt wird dieselbe durch den Werth k_0, welchen die Function für ein verschwindendes m besitzt, durch den Maximalwerth von k, den für $k = 0$ eintretenden Maximalwerth von m und endlich durch die Neigung des durch den höchsten Punkt der Parabel hindurchgehenden conjugirten Durchmessers. Die numerischen Werthe von k sind bei gleichem Werthe des Argumentes m für verschiedene Eisensorten ausserordentlich verschieden, sodass beispielsweise der Maximalwerth von k zwischen 80 und 400 schwankt. Daraus folgt, dass die verschiedenen Eisenstücken zugehörenden Magnetisirungsfunctionen k in der Zeichenebene einen breiten Streifen bedecken, derart, dass jede innerhalb dieses Streifens verlaufende parabolische Curve als ein möglicher Werth der Magnetisirungsfunction zu betrachten ist. Aus diesem Resultat ergibt sich nun eine gewisse Schwierigkeit für die Prüfung der Poisson'schen Theorie. Es kann nämlich der Fall eintreten, dass für ein bestimmtes Ellipsoid die aus den Beobachtungen sich ergebende Function γ innerhalb des von den Functionen k bedeckten Flächenstreifens liegt. Wenn wir dann aus γ die entsprechenden Werthe von k berechnen, und die Function k liegt wieder innerhalb jenes Streifens, so wird dieses Resultat allerdings in Uebereinstimmung mit der Theorie sich befinden; ein unzweideutiger Beweis ihrer Richtigkeit wird aber nicht gewonnen sein, da die Beobachtungen eine wesentliche Verschiedenheit der Functionen k und γ überhaupt nicht erkennen liessen. Damit die Prüfung der Poisson'schen Theorie eine vollkom-

1) Vgl. die Figur in Wied. Galv. 2. p. 727.

men sichere ist, müssen demnach die Ellipsoide, deren Magnetisirungsfunction bestimmt werden soll, so gewählt werden, dass die Werthe von γ in keinem Fall in das Gebiet der Magnetisirungsfunction k hineinfallen. Inwieweit diese Bedingung erfüllt ist, wird in jedem speciellen Fall besonders geprüft werden können, wenn die Eigenschaften der Function k für die angewandte Eisensorte bekannt sind. Ganz allgemein ergibt sich Folgendes. Der Maximalwerth, welchen k für ein beliebiges Eisenellipsoid besitzen kann, ist 400; die Werthe von γ werden jedenfalls ausserhalb des von den Functionen k bedeckten Gebietes liegen, wenn wir festsetzen, dass der Maximalwerth von γ kleiner sein soll als der kleinste Werth, welchen k erreichen kann, d. h. kleiner als 80; es ergibt sich somit:

$$80 > \gamma = \frac{400}{1 + 400 . P},$$

woraus $$P > 0{,}01 \quad \text{und} \quad \frac{c}{a} < 70,$$

vorausgesetzt, dass das Ellipsoid ein verlängertes Rotationsellipsoid mit den Hauptaxen c und a.

Es schliesst sich hieran noch die Frage, welche Dimensionen einem Ellipsoid zu geben sind, damit seine Magnetisirungsfunction γ mit k als übereinstimmend betrachtet werden kann. Allgemein ist:

$$\gamma = \frac{1}{\frac{1}{k} + P}.$$

Setzen wir $k = 200$, so wird:

$$\gamma = \frac{1}{0{,}005 + P}.$$

Lassen wir zwischen den Werthen von γ und k eine Differenz von 2 Proc. zu, so muss:

$$P < 0{,}0001,$$

also $$\frac{c}{a} > 900$$

sein. Für $k = 20$ wird derselbe Grad von Uebereinstimmung erreicht mit $c/a > 250$.

Die vorliegenden experimentellen Arbeiten können hiernach in drei Gruppen geschieden werden.

1. Versuche mit Ringen zur Bestimmung von k. (Die Versuche von Stoletow, Rowland und Bauer.)

2. Versuche mit Ellipsoiden zur Prüfung der Theorie. (Fromme's Bestimmung der Magnetisirungsfunction von Kugeln; die von Fromme und von mir mit Ellipsoiden ausgeführten Untersuchungen; Beobachtungen von A. L. Holz.)

3. Versuche mit Ellipsoiden oder Cylindern von gestreckter Form, welche zwar zu einer unzweideutigen Prüfung der Theorie nicht geeignet sind, dagegen, die Richtigkeit der letzteren vorausgesetzt, wohl brauchbar zur Berechnung der Magnetisirungsfunction k. (Versuche von Quintus Icilius und Oberbeck).

IV. Werthe der Magnetisirungsfunctionen γ und k für kleine magnetisirende Kräfte.

Für eine Reihe von verlängerten Rotationsellipsoiden habe ich im Jahre 1872 die Magnetisirungsfunction γ bestimmt, und zwar mit Anwendung der horizontalen und verticalen Componente des Erdmagnetismus als inducirender Kraft.

Die Resultate sämmtlicher ausgeführter Messungen sind im Folgenden zusammengestellt; es bezeichnen dabei γ_z die Magnetisirungsfunction für die horizontale, γ_v die Magnetisirungsfunction für die verticale Componente des Erdmagnetismus, γ_0 den Werth von γ für eine verschwindende magnetisirende Kraft, d. h. für $m = 0$. Die horizontale Intensität hatte zur Zeit der Beobachtungen den Werth 1,850, die verticale den Werth 4,290.

Ellipsoid	I	II	III	IV	V	VI	VII
Axenverhältniss	4:1	5:1	6:1	7:1	8:1	11:1	12,5:1
γ_z	1,014	1,326	1,676	2,045	2,888	3,557	4.274
	1,014	1,319	1,677	2,053	2,873	3,560	4,275
γ_v	1,018	1,344	1,728	2,106	2,923	3,685	4,450
	1,024	1,340	1,726	2.100	2,921	3,686	4.463
	1,020	1,339	1,720	2,095	2,924	3,664	4,429
	1,019	1,342	1,718	2,095	2,930	3,671	4,449
γ_z Mittel	1,014	1,322	1,677	2,049	2,880	3,559	4,275
γ_v Mittel	1,020	1,341	1,723	2,099	2,925	3,676	4.448
γ_0	1,009	1.308	1,643	2,016	2,855	3,474	4,162
α	0,0025	0,0057	0,0109	0,0088	0,0066	0,0128	0,0142

γ_0 ist berechnet mit Hülfe der Eormel:

$$\gamma = \gamma_0 + \alpha m,$$

wo m wie früher das in der Volumeneinheit inducirte Moment bezeichnet. Dass die Magnetisirungsfunctionen γ der verschiedenen Ellipsoide zunehmen mit wachsender magnetisirender Kraft, ergibt sich in unzweideutiger Weise aus der Betrachtung aller beobachteten Werthe. Da aber die Function k mit γ durch die Formel zusammenhängt:

$$k = \frac{\gamma}{1 - P\gamma},$$

so überträgt sich das Verhalten von γ in verstärktem Maasse auf k. Ich habe daher in meiner früheren Arbeit in Pogg. Ann. das Resultat derselben in den Worten ausgesprochen: „Dass dasselbe Verhalten der Function k (die anfängliche Zunahme mit wachsender magnetisirender Kraft) selbst bei hundertmal kleinerem Werth des Arguments stattfindet, dürfte das einzige allgemeine Resultat sein, welches wir aus den vorhergehenden Tabellen entnehmen können."

In den angeführten Tabellen hatte ich die berechneten Werthe von k zusammengestellt. Was die für k gegebenen Zahlenwerthe anbelangt, so ergeben die einzelnen Bestimmungen bei den weniger gestreckten Ellipsoiden sehr abweichende Werthe, welche z. B. bei Ellipsoid I für k_∞ zwischen 38 und 50 liegen. Auf den Grund dieser mangelhaften Uebereinstimmung bin ich in meiner früheren Arbeit nicht eingegangen, halte es aber jetzt für nothwendig, diesen Umstand einer etwas eingehenderen Betrachtung zu unterwerfen. Es wird dadurch einmal die Bedeutung der früher für k mitgetheilten Werthe sichergestellt werden, andererseits ergeben sich gewisse Bemerkungen, welche für die Prüfung der Theorie durch Versuche mit Ellipsoiden von allgemeiner Bedeutung sein dürften.

Zur Bestimmung von γ wurde ein Erdinductor verwandt, bestehend aus einer 547 mm langen Spirale, welche um eine horizontale und eine verticale Axe gedreht werden konnte. Es ergab sich γ aus der Vergleichung der Inductionsströme, welche vom Erdmagnetismus in der Spirale allein inducirt

wurden mit denjenigen, welche auftraten, wenn in dem Innern der Spirale das zu untersuchende Ellipsoid befestigt war. Zur Bestimmung von γ dient die Formel:

$$\gamma = \frac{1}{4\pi} \cdot \frac{n_\alpha - n_\beta}{n_\beta} \cdot \frac{F}{v\,S} \left\{ 1 - \frac{n_\alpha (n_\alpha + n_\beta)}{3 \cdot 10^7} \right\}.$$

Hier sind n_α und n_β die mit dem Ellipsoid und mit der Spirale allein an einem Galvanometer beobachteten Scalenausschläge; F ist die von den Windungen des Inductors umschlossene Fläche, v das Volumen des Ellipsoids, S eine aus dem Axenverhältniss und den Dimensionen der Spirale zu berechnende Constante. Es ergibt sich leicht, dass nur zwei Fehler in dem für γ gegebenen Ausdruck überhaupt von Bedeutung sein können. Nämlich einmal die Fehler der galvanometrisch gemessenen Ausschläge n_α und n_β, und zweitens der Fehler der Fläche F. Es leuchtet ein, dass diese beiden Fehler einen völlig verschiedenen Charakter besitzen; der Fehler an F wird je nach seiner Richtung sämmtliche γ in gleichem Maasse vergrössern oder verkleinern, ihr Verhältniss ganz ungeändert lassen; der Fehler an den galvanometrisch gemessenen Grössen dagegen wird ganz unregelmässig auftreten. Mit Bezug hierauf erscheint es zweckmässig, den Einfluss beider Fehler getrennt zu untersuchen.

Bezeichnen wir durch δn_α und δn_β den an n_α und n_β auftretenden Fehler, so ergibt sich für den aus Galvanometermessungen entspringenden Fehler der Ausdruck:

$$\frac{\delta N}{N} = \frac{n_\alpha}{n_\alpha - n_\beta} \left(\frac{\delta n_\alpha}{n_\alpha} + \frac{\delta n_\beta}{n_\beta} \right),$$

wo zur Abkürzung gesetzt ist:

$$N = \frac{n_\alpha - n_\beta}{n_\beta}.$$

Die mittleren Fehler δn_α und δn_β lagen für alle Galvanometerbeobachtungen nach kleinsten Quadraten berechnet vor; die hieraus für die einzelnen Ellipsoide sich ergebenden Werthe von $\delta N / N$ sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Ellipsoid	I	II	III	IV	V	VI	VII
Verticalcomp.	0,002	0,002	0,002	0,001	0,002	0,002	0,002
Horizontalcomp.	0,006	0,004	0,002	0,003	0,005	0,004	0,003

Durch dieselben Zahlen sind dann auch die Werthe von $\delta\gamma/\gamma$ gegeben, wenn $\delta\gamma$ den Fehler von γ bezeichnet, welcher allein durch die galvanometrische Messung verursacht wird.

Zu diesem Fehler kommt nun hinzu der durch die Unsicherheit von F bedingte. Die Spirale, welche zu den Versuchen benutzt wurde, lag schon fertig gewickelt vor, und bei der früheren Aufwindung des Drahtes war eine Messung der zur Berechnung von F nothwendigen Grössen nicht vorgenommen worden. Eine nachträglich angestellte Messung, welche aber immerhin nicht denselben Grad von Genauigkeit gewähren konnte, wie eine bei der Construction selbst ausgeführte, ergab diejenigen Abmessungen, welche in der früheren Abhandlung mitgetheilt sind. Lässt man bei der Messung des inneren und äusseren Durchmessers der Spirale bei einem Gesammtbetrag von 45,9, bezw. 60,7 mm einen Fehler von 0,15 mm zu, so ergibt sich $\Delta F/F = 0{,}006$. Dazu kommt noch, dass die äusserste Windungslage eine viel geringere Anzahl von Windungen enthielt als die übrigen und weniger regelmässig gewickelt war. Mit Rücksicht auf diesen Umstand werden wir setzen:

$$\frac{\Delta F}{F} = 0{,}008\,.$$

Der entsprechende an γ verursachte Fehler werde bezeichnet durch $\Delta\gamma$, ebenso die beiden an k auftretenden Fehler durch δk und Δk.

In der folgenden Tabelle sind die zur Berechnung von k nothwendigen Werthe $P\gamma$ für die verticale und horizontale Componente des Erdmagnetismus zusammengestellt:

Ellipsoid	I	II	III	IV	V	VI	VII
Verticalcomp.	0,969	0,944	0,926	0,901	0,882	0,807	0,817
Horizontalcomp.	0,975	0,958	0,952	0,923	0,896	0,834	0,850

Die Werthe von $P\gamma$ liegen für alle Ellipsoide nahe an 1, um so näher, je weniger gestreckt dieselben sind; überdies sind alle Werthe grösser für die Vertical- als für die Horizontalcomponente. Da nun die Function k bestimmt wird durch die Gleichung:

$$k = \frac{\gamma}{1 - P\gamma},$$

so ergibt sich, dass ein kleiner Fehler an $P\gamma$ auf den Werth von k vom allergrössten Einfluss ist. Wäre z. B. beim ersten Ellipsoid $P\gamma$ um 1 Proc. zu klein, so würde der Werth von k dadurch im Verhältniss 3:2 vergrössert werden; derselbe Fehler an $P\gamma$ würde bei Ellipsoid VII eine Vergrösserung von k im Verhältniss 18:17, bezw. 15:14 zur Folge haben. Man sieht hieraus, dass die wenig gestreckten Ellipsoide zur Berechnung von k sehr ungeeignet sind. Noch vollständiger ergibt sich dies aus der folgenden Zusammenstellung der berechneten Werthe von k mit den Fehlern Δk und δk:

Ellipsoid	1	I	II	III	IV	V	VI	VII
Vertical-componente	k_v	42	32	37	28	28	22	30
	Δk	+18	+8	+6	+2,5	+2,5	+1	+2
		−11	−6	−6	−2,5	−2,5	−1	−2
	δk	± 3	±1,5	±1,5	±0,5	±0,5	±0,2	±0,5
Horizontal-componente	k_z	33	24	23	21	24	18	23
	Δk	+11	+4	+2	+1,5	+1,5	+1	+1
		− 7	−3	−2	−1,5	−1,5	−1	−1
	δk	± 7	±1,5	±0,5	±0,5	±1,0	±0,5	±0,5
$f = 0$ $m = 0$	k_0	28	20	18	18	23	16	20
	Δk_0	+6	+2	+1,5	+1	+1,5	+0,5	+1
		−5	−2	−1,5	−1	−1,5	−0,5	−1
	δk_0	±4,5	±1,5	±1,0	±0,5	±1,0	±0,3	±0,5

Hierbei ist zu beachten, dass bei den Fehlern Δk überall entweder das positive oder das negative Vorzeichen zu nehmen ist. Wollen wir die vorhergehenden Werthe benutzen, um auch k als Function des in der Volumeneinheit inducirten Magnetismus m darzustellen, so werden bei der grossen Unsicherheit, mit welcher noch bei dem dritten der benutzten Ellipsoide der Werth von k behaftet ist, zu diesem Zwecke nur die Ellipsoide IV bis VII zu verwenden sein. Setzen wir: $k = k_0 + \beta m$,

so ergeben sich die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Werthe:

Ellipsoid	IV	V	VI	VII
k_v	28	28	22	30
k_z	21	24	18	23
k_0	16	21	15	18
β	1,3	0,55	0,43	0,63

Die für k_0 sich ergebenden Werthe sind um etwa 2 Einheiten kleiner als die in der vorhergehenden Tabelle enthaltenen aus γ_0 berechneten.

In Uebereinstimmung mit der Annahme von Rowland und der Beobachtung von Bauer ergibt sich das Resultat, dass die Function k für verschwindenden Magnetismus nicht verschwindet, sondern einen positiven Werth besitzt, welcher für die Ellipsoide II bis VII innerhalb der Grenzen 15 und 23 liegt, also abhängig ist von der specifischen Natur des Eisens.

Berechnet man die Beobachtungen von Bauer nach der im vorhergehenden angewandten Formel, so ergibt sich aus seiner ersten Beobachtungsreihe mit Anwendung der drei ersten Werthpaare:

$$k = 15{,}0 + 0{,}49\,m$$

aus der zweiten mit demselben Ringe angestellten Beobachtungsreihe mit Benutzung der vier ersten Werthpaare:

$$k = 15{,}5 + 0{,}21\,m$$

in Uebereinstimmung mit den in der obigen Tabelle enthaltenen Zahlen. Da nun die Beobachtungen von Bauer auf einen Ring, die von mir angestellten auf Ellipsoide von kleiner Excentricität sich beziehen, so liegt in dieser Uebereinstimmung ein hinreichender Beweis für die Richtigkeit der Poisson'schen Theorie. Zur Vergleichung der von Bauer und mir erhaltenen Resultate werde noch hinzugefügt, dass die bei der Berechnung von γ_0, bezw. k_0 in Frage kommenden Werthe von m bei mir zwischen den Grenzen 1,88 und 19,08, bei Bauer zwischen den Grenzen 2,01 und 46,72 eingeschlossen sind.

Ausser den im Vorhergehenden ausführlich besprochenen Beobachtungen habe ich im Jahre 1870 eine Beobachtungsreihe mit der verticalen Componente des Erdmagnetismus allein ausgeführt. Die aus derselben sich ergebenden Werthe von γ_v sind im Folgenden mit den im Jahre 1872 erhaltenen zusammengestellt:

Ellipsoid		I	II	III'	IV	V	VI	VII
Werthe von γ_v	1870	0,969	1,282	1,646	2,027	2,832	3,607	4,318
	1872	1,020	1,341	1,723	2,099	2,925	3,676	4,448
$\frac{\gamma_v \text{ 1872}}{\gamma_v \text{ 1870}}$		1,053	1,046	1,046	1,035	1,034	1,025	1,030

Was die Temperaturverhältnisse anbelangt, so war im Jahre 1870 bei den Beobachtungen mit den Ellipsoiden I bis IV die Temperatur constant gleich 19°; bei den Beobachtungen mit V bis VII gleich 24°. Im Jahre 1872 dagegen war die Temperatur bei allen Beobachtungen nahezu constant gleich 20°. Die zwischen den Beobachtungen von 1870 und 1872 bestehenden Differenzen sind jedenfalls grösser als die Fehler der Beobachtungen, welche das Verhältniss γ_v 1872/γ_v 1870 nur um 0,5% verändern könnten.

Eine Veränderung in der magnetischen Natur der Eisenstücke im Verlauf der zwischen den Beobachtungen liegenden zwei Jahre ist also nicht zu bezweifeln.

Für die entsprechenden Werthe von k ergibt sich die folgende Tabelle.

Ellipsoid	I	II	III	IV	V	VI	VII
1870	13	15	18	19	22	20	25
	$-1 \pm 0{,}5$	$-1{,}5 \pm 0{,}7$	$-1{,}5 \pm 0{,}7$	-2 ± 1	$-1{,}5 \pm 0{,}7$	$-1 \pm 0{,}5$	$-1 \pm 0{,}5$
1872	42	32	37	28	28	22	30
	-11 ± 3	$-6 \pm 1{,}5$	$-6 \pm 1{,}5$	$-2{,}5 \pm 0{,}5$	$-2{,}5 \pm 0{,}5$	$-1 \pm 0{,}2$	$-2 \pm 0{,}5$

Die Vergleichung der für die Ellipsoide I, II und III gefundenen Werthe macht es sehr wahrscheinlich, dass der bei allen Ellipsoiden mit demselben Zeichen auftretende Fehler Δk negativ zu nehmen, d. h. dass der gemessene Werth des von den Windungen der Spirale umschlossenen

Digitized by Google

Flächeninhaltes zu gross ist. Mit Rücksicht hierauf ist in der obigen Tabelle der constante Theil des Fehlers durchweg mit negativem Zeichen versehen worden. Leider ist der Inductor späterhin einer Reparatur unterworfen worden, sodass eine vollständige Uebereinstimmung der gegenwärtig von demselben umschlossenen Windungsfläche mit der bei der Ausführung der obigen Versuche vorhandenen nicht erwartet werden kann. Aus diesem Grunde wurde von einer auf galvanischem Wege vorzunehmenden Neubestimmung des Flächeninhaltes Abstand genommen.

V. Ersetzung des inducirten Magnetismus durch eine ideale Vertheilung galvanischer Ströme.

Bezeichnen wir wie früher mit F das Potential der gegebenen magnetisirenden Kräfte, mit Q_i das inducirte Potential, so gelten für die an irgend einer Stelle x, y, z des betrachteten Körpers in der Volumeneinheit inducirten magnetischen Momente die Formeln:

$$\alpha = -k\frac{\partial(F+Q_i)}{\partial x}, \qquad \beta = -k\frac{\partial(F+Q_i)}{\partial y},$$

$$\gamma = -k\frac{\partial(F+Q_i)}{\partial z}.$$

Wir construiren die Flächen constanten Potentiales:

$$F + Q_i = \text{const.}$$

und greifen aus der ganzen Schar derselben zwei aufeinanderfolgende Flächen $F+Q_i$ und $F+Q_i'$ heraus, welche die Oberfläche des Körpers in zwei Curven constanten Potentiales π und π' durchschneiden. Grenzen wir in der zwischen den Potentialflächen liegenden Scheibe ein Volumenelement von cylindrischer Gestalt ab, dessen Mantellinien Kraftlinien des Potentiales $F+Q_i$ sind, so ist das in diesem Elemente inducirte magnetische Moment gleich:

$$-k\frac{\partial(F+Q_i)}{\partial l}\,dl\,d\omega,$$

wenn $d\omega$ den Querschnitt dl die Länge des Elementes bezeichnet. Wir können dieses magnetische Moment ersetzen durch ein galvanisches, indem wir den cylindrischen Mantel

des Volumenelementes zum Träger eines galvanischen Stromes machen, dessen Stärke nach magnetischem Maasse bestimmt wird durch die Gleichung:

$$i\,d\omega = -k\frac{\partial(F+Q_i)}{\partial l}\,dl\,d\omega,$$

woraus: $$i = k\{(F+Q_i)-(F'+Q_i')\}.$$

Dieselbe Betrachtung gilt für jedes andere Volumenelement, welches in derselben Weise aus der zwischen den beiden Potentialflächen liegenden Scheibe herausgeschnitten wird. Wenn man also diese ganze Scheibe in lauter einzelne Volumenelemente zerlegt, so kann der in jedem derselben inducirte Magnetismus ersetzt werden durch einen auf der cylindrischen Mantelfläche verlaufenden Strom von der Stärke i; da diese Stromstärke überall dieselbe ist, so zerstören sich alle im Inneren der Scheibe verlaufenden Stromtheile, und es bleiben nur die an der äusseren Oberfläche des Körpers verlaufenden übrig, welche sich zu einem einzigen in dem durch π und π' begrenzten Streifen die Oberfläche des Körpers umziehenden Strome zusammensetzen. Dieser Strom, dessen Stärke gleich:

$$k\{(F+Q_i)-(F'+Q_i')\}$$

ist, ersetzt die magnetische Wirkung der von den Curven π und π' begrenzten Körperscheibe für alle ausserhalb derselben gelegenen Punkte. Dieselbe Ersetzung gilt aber auch bei den übrigen Scheiben, in welche der Körper durch das System der Potentialflächen zerlegt wird, und wir erhalten daher den Satz.

Der in einem beliebigen Körper durch ein gegebenes Potential F inducirte Magnetismus kann in seiner Wirkung auf äussere Punkte ersetzt werden durch ein System von galvanischen Strömen, welches seine Oberfläche umzieht. Die Bahnen dieser Ströme sind bestimmt durch die Linien, in welchen die Potentialflächen $F+Q_i$ die Oberfläche des Körpers durchschneiden; die Stärke des in dem Intervall zweier benachbarter Potentiallinien fliessenden Stromes ist nach magnetischem Maasse gleich

Digitized by Google

der Magnetisirungsfunction k multiplicirt mit der Differenz der jenen beiden Linien entsprechenden Potentialwerthe.

Die Wirkungen des in einem gegebenen Körper inducirten Magnetismus sind vollständig bestimmt, wenn die der inneren Vertheilung entsprechende Oberflächenbelegung gegeben ist. Daraus folgt, dass auch das mit jener Vertheilung äquivalente System galvanischer Ströme aus dem Potential Q der Oberflächenbelegung allein abgeleitet werden kann. Diese Bemerkung führt zu einer etwas anderen Behandlung der vorhergehenden Aufgabe, welche deshalb von Bedeutung ist, weil sie sich ganz in derselben Weise auf permanente Magnete in Anwendung bringen lässt.

Das Potential F der äusseren Kräfte hängt mit dem Potential Q der Oberflächenbelegung zusammen durch die Gleichung:

$$\frac{\partial F}{\partial n_i} = -\frac{1}{4\pi k}\left\{\frac{\partial Q_i}{\partial n_i} + \frac{\partial Q_a}{\partial n_a}\right\} - \frac{\partial Q_i}{\partial n_i}.$$

Führen wir eine neue Function Φ ein, welche an der Oberfläche des Körpers der Gleichung:

$$\frac{\partial \Phi_i}{\partial n_i} = \frac{\partial Q_a}{\partial n_a},$$

im Inneren desselben der Gleichung:

$$\Delta \Phi_i = 0$$

genügt, so wird:

$$Q_i = -\frac{1}{4\pi}\int T_i \frac{\partial (Q_i + \Phi_i)}{\partial n_i}\, d\sigma.$$

Es erscheint also Q_i als das Potential einer Oberflächenbelegung, deren Dichte gegeben ist durch:

$$-\frac{1}{4\pi}\frac{\partial (Q_i + \Phi_i)}{\partial n_i}.$$

Construiren wir die Potentialflächen $Q_i + \Phi_i = \text{const.}$, so werden wir dieselben Betrachtungen wiederholen können, welche wir im Vorhergehenden mit Bezug auf das Potential $F + Q$ angestellt haben. Nur wird das auf ein Volumenelement $dl\,d\omega$ kommende magnetische Moment jetzt darzustellen sein durch:

Digitized by Google

$$\frac{1}{4\pi}\frac{\partial(Q_i+\Phi_i)}{\partial l}\,dl\,d\omega.$$

Bezeichnen wir wieder durch π und π' zwei aufeinanderfolgende Linien constanten Potentiales an der Oberfläche des Körpers, so ergibt sich für die Stärke des zwischen denselben verlaufenden galvanischen Stromes der Werth:

$$\frac{1}{4\pi}\{(Q_i'+\Phi_i')-(Q_i+\Phi_i)\},$$

welcher sich von dem früher gefundenen im wesentlichen nur dadurch unterscheidet, dass $-\frac{1}{3}\pi$ an die Stelle von k getreten ist.

Wenden wir diese Betrachtungen an auf den Fall einer Kugel, welche durch eine in der Richtung der z-Axe wirkende constante Kraft magnetisirt wird, so haben wir:

$$F=-Cz, \qquad Q_i=\frac{\frac{4}{3}\pi k C}{1+\frac{4}{3}\pi k}\cdot z, \qquad Q_a=\frac{kvC}{1+\frac{4}{3}\pi k}\cdot\frac{z}{r^3},$$

wo $v=\frac{4}{3}\pi a^3$ gleich dem Volumen der Kugel.

Somit: $$F+Q_i=-\frac{C}{1+\frac{4}{3}\pi k}\cdot z,$$

oder, wenn wir unter φ den Polabstand des Punktes, auf welchen das Potential sich bezieht, unter r seinen Radius vector verstehen:

$$F+Q_i=-\frac{C}{1+\frac{4}{3}\pi k}\cdot r\cos\varphi.$$

Die Gleichung der auf der Oberfläche der Kugel verlaufenden Curven constanten Potentiales ist:

$$F+Q_i=-\frac{C}{1+\frac{4}{3}\pi k}\cdot a\cos\varphi,$$

d. h. diese Curven sind Parallelkreise; für die Stärke des in dem Intervall zweier aufeinander folgenden Kreise φ und $\varphi+d\varphi$ circulirenden Stromes ergibt sich der Werth:

$$\frac{kc}{1+\frac{4}{3}\pi k}\cdot a\sin\varphi\,d\varphi.$$

Was die Anwendung der zweiten im Vorhergehenden angegebenen Methode zur Bestimmung der äquivalenten Oberflächenströme anbelangt, so ergibt sich zunächst:

$$\frac{\partial Q_a}{\partial n_a}=-\frac{\frac{4}{3}\pi k C}{1+\frac{4}{3}\pi k}\cdot\frac{z}{a},$$

somit: $\frac{\partial \Phi_i}{\partial n_i} = -\frac{\frac{4}{3}\pi k C}{1+\frac{4}{3}\pi k}\cos\varphi, \qquad \Phi_i = \frac{\frac{4}{3}\pi k C}{1+\frac{4}{3}\pi k}\cdot z,$

$$Q_i + \Phi_i = \frac{4\pi k C}{1+\frac{4}{3}\pi k}\cdot a\cos\varphi.$$

Für die Stärke des zwischen zwei aufeinanderfolgenden Potentiallinien circulirenden Stromes ergibt sich wieder der Werth:

$$\frac{1}{4\pi}\{(Q_i' + \Phi_i') - (Q_i + \Phi_i)\} = \frac{kC}{1+\frac{4}{3}\pi k}\, a\sin\varphi\, d\varphi.$$

Die letztere Art der Berechnung ist, wie wir schon bemerkt haben, auch anwendbar auf permanente Magnete; wir können dieselbe benutzen, um dasjenige System von galvanischen Strömen zu bestimmen, welches an der Oberfläche der Erde circulirend den Magnetismus der Erde in allen auf den umgebenden Raum ausgeübten Wirkungen zu ersetzen im Stande ist.

Bezeichnen wir das Potential der idealen Vertheilung des Erdmagnetismus durch Q, so ist für Punkte des äusseren Raumes:

$$Q_a = a\left\{\frac{a^2 P'}{r^2} + \frac{a^3 P''}{r^3} + \frac{a^4 P'''}{r^4} + \cdots\right\},$$

für Punkte im Inneren:

$$Q_i = a\left\{\frac{r P'}{a} + \frac{r^2 P''}{a^2} + \frac{r^3 P'''}{a^3} + \cdots\right\},$$

wenn r der Radius vector des Punktes, auf welchen das Potential sich bezieht, a der Halbmesser der Erde. Somit:

$$\frac{\partial Q_a}{\partial n_a} = \frac{\partial Q_a}{\partial r} \text{ für } r = a$$
$$= -2P' - 3P'' - 4P''' - \ldots,$$

da: $\frac{\partial \Phi_i}{\partial n_i} = -\frac{\partial \Phi_i}{\partial r},$ so ist:

$\frac{\partial \Phi}{\partial r}$ für $r = a$ gleich $2P' + 3P'' + 4P''' + \ldots$

Woraus: $\Phi_i = a\left\{2\frac{rP'}{a} + \frac{4}{2}\frac{r^2 P''}{a^2} + \frac{4}{3}\frac{r^3 P'''}{a^3} + \cdots\right\},$

und: $Q_i + \Phi_i = a\left\{3\frac{rP'}{a} + \frac{5}{2}\frac{r^2 P''}{a^2} + \frac{7}{3}\frac{r^3 P'''}{a^3} + \cdots\right\}.$

Die Gleichung der Linien constanten Potentiales an der Oberfläche der Erde, d. h. die Gleichung der Strömungslinien ist demnach:

Digitized by Google

$$Q_i + \Phi_i = a\{3\,P' + \tfrac{5}{2}\,P'' + \tfrac{7}{3}\,P''' + \cdots\}.$$

Die Functionen P', P'', P''' ... sind Kugelfunctionen erster, zweiter, dritter ... Ordnung mit Bezug auf die geographische Länge ψ und die Poldistanz ϑ eines an der Oberfläche der Erde gelegenen Punktes. Es kann also $P^{(n)}$ dargestellt werden in der Form:

$$\begin{aligned} P^{(n)} &= g_{n0}\,C_0^n + g_{n1}\,C_1^n + h_{n1}\,S_1^n \\ &\quad + g_{n2}\,C_2^n + h_{n2}\,S_2^n + \cdots \\ &\quad + g_{nn}\,C_n^n + h_{nn}\,S_n^n, \end{aligned}$$

wo:

$$\begin{aligned} C_m^n &= \sin^m\vartheta\,\mathfrak{P}_m^n(\cos\vartheta)\cos m\psi, \\ S_m^n &= \sin^m\vartheta\,\mathfrak{P}_m^n(\cos\vartheta)\sin m\psi, \end{aligned}$$

$$\mathfrak{P}_m^n(\cos\vartheta) = \cos\vartheta^{n-m} - \frac{n-m\,.\,n-m-1}{2\,.\,2n-1}\cos\vartheta^{n-m-2}$$
$$+ \frac{n-m\,.\,n-m-1\,.\,n-m-2\,.\,n-m-3}{2\,.\,4\,.\,2n-1\,.\,2n-3}\cos\vartheta^{n-m-4}$$
$$- + \quad .$$

Nehmen wir auf der Erdoberfläche zwei benachbarte Punkte a und a', welche auf zwei verschiedenen Potentiallinien π und π' gelegen sind, so wird die Stärke des zwischen diesen Potentiallinien circulirenden Stromes gegeben sein durch:

$$\frac{1}{4\pi}\{(Q_i' + \Phi_i') - (Q_i + \Phi_i)\}.$$

Die Potentiale Q_i und Φ_i sind Functionen von ϑ und ψ. Nehmen wir an, die beiden Punkte a und a' hätten dieselbe geographische Länge ψ, aber verschiedene Poldistanzen ϑ und $\vartheta + d\vartheta$, so wird:

$$Q_i' + \Phi_i' = Q_i + \Phi_i + \frac{\partial(Q_i + \Phi_i)}{\partial\vartheta}\cdot d\vartheta,$$

somit die Intensität des zwischen π und π' verlaufenden Stromes:

$$\frac{1}{4\pi}\cdot\frac{\partial(Q_i + \Phi_i)}{\partial\vartheta}\cdot d\vartheta = \Theta\,d\vartheta.$$

Wählen wir auf der Curve π' einen Punkt a'' umgekehrt so, dass er mit a dieselbe Poldistanz, aber eine andere Länge besitzt, so ergibt sich für die Stärke des Stromes zwischen π und π' der Werth:

$$\frac{1}{4\pi}\cdot\frac{\partial(Q_i + \Phi_i)}{\partial\psi}\cdot d\psi = \Psi\,.\,d\psi.$$

Bezeichnen wir den Winkel, unter welchem die Strömungscurve im Punkte a den Meridian durchschneidet, durch α, so ist:

$$\operatorname{tg}\alpha = \frac{\sin\vartheta \,.\, d\psi}{d\vartheta},$$

oder da: $\quad \Theta\, d\vartheta = \Psi d\psi, \qquad \operatorname{tg}\alpha = \frac{\Theta \sin\vartheta}{\Psi}.$

Beispielsweise möge der Werth der Stromstärke und die Richtung der Strömung für denjenigen Punkt der Erdoberfläche berechnet werden, in welchem der Aequator von dem Meridian von Greenwich durchschnitten wird.

Für $\psi = 0$ und $\vartheta = 90^0$ ergibt sich:

$$\frac{1}{a}\frac{\partial(Q_i + \Phi_i)}{\partial\vartheta} = -3g_{10} - \tfrac{5}{2}g_{21} + \tfrac{7}{3}(\tfrac{3}{5}g_{30} - g_{32}) + \tfrac{9}{4}(\tfrac{3}{7}g_{41} - g_{43}),$$

$$\frac{1}{a}\frac{\partial(Q_i + \Phi_i)}{\partial\psi} = 3h_{11} + 5h_{22} + \tfrac{7}{3}(3h_{33} - \tfrac{1}{5}h_{31}) + \tfrac{9}{4}(4h_{44} - \tfrac{3}{7}h_{42}),$$

oder mit Benutzung der von Erman und Petersen berechneten Werthe der Gauss'schen Constanten:

$$\frac{1}{a}\frac{\partial(Q_i + \Phi_i)}{\partial\vartheta} = 2448, \qquad \frac{1}{a}\frac{\partial(Q_i + \Phi_i)}{\partial\psi} = 854.$$

Somit nach absolutem Maasse:

$$\Theta = 4333\,.\,10^6, \qquad \Psi = 1512\,.\,10^6, \qquad \alpha = 70^0\ 46'.$$

Die Stromstärke ist gegeben durch $\theta d\vartheta$; besitzt der zwischen den Potentiallinien π und π' liegende Streifen in der Richtung des Meridians eine Breite von 1000 mm, so ist:

$$d\vartheta = \frac{1000}{a},$$

und es ergibt sich die Stärke des in diesem Streifen circulirenden Stromes zu 680 Einheiten des magnetischen Strommaasses.

Für den Pol, d. h. für $\vartheta = 0$ und $\psi = 0$ wird:

$$\frac{1}{a}\frac{\partial(Q_i + \Phi_i)}{d\vartheta} = 3g_{11} + \tfrac{5}{2}g_{21} + \frac{7\,.\,4}{3\,.\,5}g_{31} + \tfrac{9}{7}g_{41} = 57.$$

$$\frac{1}{a\sin\vartheta}\cdot\frac{\partial(Q_i + \Phi_i)}{\partial\psi} = 3h_{11} + \tfrac{5}{2}h_{21} + \frac{7\,.\,4}{3\,.\,5}h_{31} + \tfrac{9}{7}h_{41} = 435.$$

Woraus: $\qquad \Theta = 101\,.\,10^6, \qquad \alpha = 7^0\ 28'.$

VI. *Ueber Krystallanalyse; von O. Lehmann.*

Unter diesem Namen möchte ich eine neue Art qualitativer chemischer Analyse in Vorschlag bringen, welche namentlich für organische Substanzen, die sehr häufig durch das gewöhnliche Verfahren kaum zu erkennen sind, zur Anwendung kommen dürfte.

Als ich mich vor mehreren Jahren eingehender mit mikroskopischer Botanik beschäftigte, kam mir immer und immer wieder die Frage, warum es denn nicht auch eine Naturgeschichte der chemischen Verbindungen ähnlich der der organischen Körper gäbe, warum man nicht die Form, in welcher diese Stoffe bei ihrer freien ungehinderten Krystallisation auftreten, die ja doch ganz wesentlich durch die chemische Natur dieser Substanzen, durch die Form und Anziehungskraft ihrer Molecüle bedingt sein muss, in erster Linie berücksichtige und sie ebenso wie bei der Bestimmung einer Pflanze oder eines Thieres als Ausgangspunkt oder wenigstens als Hülfsmittel bei der chemischen Analyse benütze. Ich suchte mir deshalb durch Experimente Klarheit darüber zu verschaffen, ob diese Art der Analyse möglich sei oder nicht.

Dass durch die gewöhnliche Art und Weise der Krystallbestimmung, welche einzig die Messung regelmässiger Formen im Auge hat, dieses Ziel nicht zu erreichen sei, war ohne weiteres ziemlich klar. Selbst verschiedenen Systemen angehörige Krystalle sehen sich ja oft so täuschend ähnlich, dass nur eine ganz exacte Bestimmung der Winkel und eingehende optische Untersuchungen zu der gewünschten Klarheit, namentlich zur sicheren Unterscheidung zweier ähnlich krystallisirenden Verbindungen führen können. Beide Bestimmungen erfordern aber nicht nur ausgezeichnete Instrumente, sondern auch ziemlich beträchtlichen Aufwand an Zeit, und was das allergrösste Hinderniss, sie werden oft geradezu unmöglich, wenn es nicht gelingt, vollkommen ausgebildete Krystalle der betreffenden Substanz zu erhalten. Gerade diese letzte Schwierigkeit macht die Krystallmessung

zum Gebrauch für die chemische Analyse fast völlig unbrauchbar. Um solche regelmässige Krystalle zu erhalten, braucht man mit wenigen Ausnahmen einerseits eine recht beträchtliche Menge von Substanz, andererseits eine ebenfalls sehr beträchtlich lange Zeit, und in sehr vielen Fällen können trotz aller Mühe gut ausgebildete Krystalle überhaupt auf keine Weise erhalten werden. In der Regel sind die Krystalle, die z. B. bei der chemischen Ausfällung einer Substanz aus einer Lösung oder beim Abdampfen des Lösungsmittels erhalten werden, ausserordentlich klein und nur mittelst des Mikroskops erkennbar. Es fehlt uns somit jedes Mittel, dieselben anzufassen und so zu drehen, dass wir nach der gewöhnlichen optischen Methode ihre Winkel messen könnten, und die andere Art der Messung, mittelst der Mikrogoniometer, lässt an Zuverlässigkeit sehr viel zu wünschen. Immerhin könnten wir uns indess von der einfachen Erkennung der Form, der Art der auftretenden Krystallflächen, einigen Gewinn versprechen, wenn es gelänge, die etwas schwierige Aufgabe zu lösen, aus den verschiedenen Ansichten, die uns das Mikroskop liefert, in zuverlässiger Weise uns ein vollkommenes Bild des Körpers zu construiren. Offenbar sind in dieser Beziehung Täuschungen ausserordentlich leicht möglich, denn wir sehen eben mittelst des Instrumentes die Krystalle nicht als Körper, sondern nur ihre Projectionen, zu dem unter ganz eigenthümlichen ungewohnten Beleuchtungsverhältnissen, oft mit ausserordentlich ungleichmässiger Ausdehnung gleichwerthiger Flächen etc. Ich versuchte, diese Schwierigkeit zu umgehen dadurch, dass ich durch Verschieben des Deckglases die Krystalle zum Rollen brachte und so Ansichten von allen möglichen Seiten erhielt, wie ich es wünschte. Allein sofort ergaben sich allerlei neue Schwierigkeiten, bedingt durch das rasche Verdunsten der Lösung, das Empordringen derselben auf die obere Seite des Deckglases, die hierdurch entstehenden Efflorescenzbildungen, die zum Rollen selten geeignete Form der Krystalle, das feste Anwachsen auf dem Objectträger u. dergl. m. Glücklicherweise lassen sich diese letzteren Schwierigkeiten, wie ich schon früher in meiner Arbeit über

Krystallwachsthum[1]) dargethan habe, sehr einfach dadurch überwinden, dass das gebräuchliche, vollkommen ebene Deckglas durch ein flaches Uhrglas ersetzt und eine solche Menge Lösung angewandt wird, dass die dünne in dem capillaren Zwischenraum enthaltene Flüssigkeitsmasse noch von einem relativ sehr dicken Ring umgeben ist, welcher durch die Adhäsion am Rande des Uhrglases festgehalten wird und die Gefahr der Störung der Beobachtungen durch allzu rasche Verdunstung völlig ausschliesst, insofern er nöthigenfalls sehr leicht wieder ohne Störung der beobachteten Krystalle ersetzt werden kann. Das Anhaften und die ungeeignete Ausbildung der Krystalle beseitige ich dadurch, dass ich die zuerst entstandene Krystallmasse durch Verschieben des Uhrglases auf dem Objectträger unter gleichzeitigem, schwachem Drücken zerreibe und hierauf soweit erwärme, dass sich die entstandenen Fragmente bis auf wenige sehr feine Theilchen auflösen. Beim Wiedererkalten wachsen dann diese Fragmente zu völlig freien, also rundum regelmässig ausgebildeten Formen aus und lassen sich leicht zum Rollen bringen. Letzteres führe ich in der Art aus, dass ich während des Wachsthums die beiden Zeigefinger auf zwei entgegengesetzte Seiten des Randes des Uhrglases lege und dieses nun durch abwechselndes Niederdrücken des einen und anderen in schaukelnde Bewegung bringe. Es wird hierdurch einerseits in den meisten Fällen das lästige Ansetzen der Krystalle völlig verhütet, und andererseits gelingt es, dieselben ganz in der gewünschten Art zum Rollen zu bringen, sie von allen Seiten zu beobachten und sich somit einen vollkommenen Ueberblick über die ausgebildeten Flächen zu verschaffen.

Vergleicht man auf solche Weise Krystallisationen verschiedener Substanzen, so zeigen sich allerdings beträchtliche Verschiedenheiten, allein sehr häufig gelingt es durchaus nicht, regelmässige Formen zu erhalten, und selbst wenn dies der Fall, so kann wieder eine sehr beträchtliche weitere Schwierigkeit sich einstellen, nämlich die, dass die Form

1) O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. **1.** p. 453 ff. 1877.

sehr einfach ist, z. B. ein reguläres Octaëder oder ein tetragonales oder rhombisches, welche drei Formen einander sehr ähnlich sehen können. Man wird zwar durch die bekannte optische Methode dieselben unter günstigen Umständen leicht unterscheiden können, allein wie viele Substanzen gibt es nicht, die sämmtlich in regulären Octaëdern krystallisiren, sodass ihre Erkennung lediglich nach ihrer Krystallform völlig illusorisch wird? Diese Bemerkung dürfte wohl völlig genügen, um zu zeigen, dass eine solche Analyse, welche sich einzig auf die Erkennung der zudem nur unter bestimmten, oft recht schwer zu erlangenden regelmässigen Formen stützt, nicht wohl möglich ist.

Es ist somit, soll anders das gesteckte Ziel erreicht werden, durchaus erforderlich, das Bereich der regelmässigen Formen zu verlassen und auch die unregelmässigen Gebilde, die sogenannten Wachsthumsformen, Krystallskelette, Trichiten u. s. w. in den Kreis der Beobachtung zu ziehen.

Ich machte den ersten Versuch in dieser Richtung mit Niederschlägen von Chlorblei. Es ergab sich eine so grosse Mannichfaltigkeit von krummflächigen, blumenartigen Formen, dass eine kurze bündige Charakteristik derselben, wie sie zum Zwecke einer chemischen Analyse nöthig wäre, durchaus nicht gegeben werden konnte. Ein Versuch, dieselben in verschiedene Classen zu bringen, deren jede durch eine bestimmte typische Form charakterisirt wäre, erwies sich ebenfalls als verfehlt. Nothwendigerweise mussten zuerst die Gesetze erkannt sein, welche das Auftreten der krummflächigen Formen regelten, ehe an eine Classificirung derselben gedacht werden konnte.

Die Resultate dahinzielender Untersuchungen, welche sich über eine sehr grosse Zahl von Substanzen erstreckten, sind grösstentheils in meiner Arbeit über Krystallwachsthum niedergelegt. Es zeigte sich, dass die beobachteten Anomalien in drei Gruppen gebracht werden konnten, nämlich Bildung von:

1) Krystallskeletten, Wachsthumsformen, hauptsächlich hervorgebracht durch Beschleunigung der Krystallisation, wodurch nämlich, theils infolge der Bildung eines substanz-

Digitized by Google

ärmeren Hofes um den Krystall, theils durch die Störung der Sättigung infolge freiwerdender latenter Wärme, also die Bildung eines Hofes erwärmter Flüssigkeit, gegen die zugespitzten Stellen der Krystalloberfläche weit mehr Substanz zuströmen muss, als gegen die flacheren, sodass sich dieselben unverhältnissmässig verlängern und schliesslich zu dünnen Aesten ausstrecken, aus welchen dann seitlich secundäre, oft selbst wieder mit tertiären versehene Aeste auswachsen.

2) Trichiten, gekrümmte und verzweigte Formen, Sphärokrystalle, hauptsächlich durch Zähigkeit der Lösung bedingt. wahrscheinlich durch den hemmenden Einfluss der Molecüle des Lösungsmittels auf die eben sich neu ansetzenden, welcher sich namentlich bei dünnen, haarförmigen Krystallen geltend machen, und weil er für alle Molecüle von gleicher Stärke ist, zu einer stetigen Krümmung des Krystalls führen muss, die sich allerdings infolge der gegenseitigen Wirkung der Molecüle aufeinander auszugleichen sucht, indess hierin durch die Zähigkeit des Lösungsmittels gehindert wird. Erst wenn sich der Krystall bis zu einem gewissen Grade verdickt hat, erreicht die innere moleculare Spannung die nöthige Stärke, um denselben gegen den Widerstand des Lösungsmittels zu verschieben, und bewirkt Geradstreckung oft mit solcher Gewalt, dass der Krystall Risse erhält oder gar zersplittert. Die einzelnen Splitter wachsen natürlich selbständig weiter, d. h. der Krystall verzweigt sich, und häufig entsteht so ein kugelförmiges, radialfaseriges Aggregat, ein sogenannter Sphärokrystall.

3) Verwachsungen mit fremden Substanzen, bedingt durch den Umstand, dass nicht nur gleichartige, sondern auch chemisch verschieden gebaute Molecüle sich gegenseitig anziehen. Befindet sich daher neben der krystallisirenden Substanz noch eine zweite in Lösung, und zwar in solcher Menge, dass die Lösung derselben in Bezug auf die Krystalle der ersten Substanz gesättigt ist, dann setzen sich diese fremden Molecüle zuweilen in regelmässiger Stellung zwischen die der ersten und ziehen nun entweder solche ihrer Art an sich oder solche der ersten, je nach dem Ge-

halte der Lösung, und es entsteht ein eigenthümliches Krystallaggregat, welches zwar in seinem äusseren Habitus einem regelmässigen Krystall durchaus ähnlich sehen kann, seinem inneren Bau nach dagegen aus zwei ganz fremdartigen Krystallen besteht. Häufig verräth sich diese anomale Structur auch durch Anomalien der Form. Wenn z. B. die erste Substanz nadelförmig krystallisirte, die fremde in Octaëdern, so sind bei letzterer drei Richtungen gleichwerthig, es können sich also die Nadeln in drei Arten an die Octaëder anlegen, sodass sternförmige Gebilde entstehen müssen, die mit Zwillingsbildungen sehr grosse Aehnlichkeit besitzen.

Infolge der besprochenen drei Ursachen, welche zu anomaler Krystallbildung Veranlassung geben können, ist fast von jeder überhaupt krystallisirenden Substanz eine sehr grosse Mannichfaltigkeit von Formen zu erhalten, welche sehr wohl dazu dienen können, dieselbe zu charakterisiren, und welche auch mit Leichtigkeit, ohne grossen Aufwand an Zeit und Material, mit Hülfe des Mikroskops beobachtet werden können, zumal da die Bedingungen ihrer Entstehung nunmehr, wenigstens im allgemeinen, bekannt sind.

Immerhin lässt sich auch gegen dieses erweiterte Verfahren der schon früher gemachte Einwand erheben, ob denn nicht auch in Bezug auf diese unregelmässigen Formen Uebereinstimmung zwischen zwei chemisch verschiedenen Stoffen vorkommen könne und hierdurch Veranlassung zu Irrthümern gegeben sei, und ferner ob nicht gerade dadurch, dass diese Unregelmässigkeiten vorzugsweise durch äussere Bedingungen hervorgebracht sind, also nur in geringem Maasse durch die eigentliche Natur der Substanz beeinflusst werden, ihre Verwendbarkeit zur Charakterisirung der Substanzen illusorisch mache. Durch die Erfahrung wird indess dieser Einwand fast völlig entkräftet.

Wenn nämlich auch beispielsweise octaëdrische Krystallskelette zweier verschiedenen Substanzen sich unter gewissen Bedingungen ganz und gar gleichsehen können, so sind dieselben doch, wenn wir die Substanzen genau unter denselben vorgeschriebenen Bedingungen krystallisiren lassen, in der Regel sehr deutlich von einander unterschieden, sodass es

immerhin in unserer Gewalt steht, solche Krystallisationsbedingungen anzuwenden, unter welchen eine zuverlässige Unterscheidung ohne Mühe möglich ist. Freilich lässt sich in anderer Hinsicht die Möglichkeit einer völligen Uebereinstimmung unter allen Umständen doch nicht als gänzlich ausgeschlossen betrachten, und wir müssen deshalb suchen, ob die Krystallographie uns nicht noch neue Anhaltspunkte zu geben vermag. Solche lassen sich glücklicherweise noch in Menge finden.

Zunächst ist bekannt, dass eine sehr grosse Anzahl von Körpern unter gewissen Bedingungen, namentlich bezüglich der Temperatur mit dem Lösungsmittel moleculare Verbindungen eingeht, sodass die Krystalle nicht aus ganz reiner Substanz bestehen, sondern einen bestimmten Gehalt an Krystallwasser, Krystallalkohol, Krystallbenzol u. dergl. enthalten, und es wird somit bei sehr vielen Substanzen möglich sein, aus der Lösung derselben je nach der Höhe der Temperatur ganz verschiedenartige Krystalle zu erhalten, was wiederum ein sehr einfaches weiteres Erkennungsmittel bildet.

Molecülverbindungen können aber auch, wie ich ausführlicher in meiner Abhandlung über physikalische Isomerie [1]) dargethan habe, nicht nur zwischen verschiedenartigen, sondern auch gleichartigen Molecülen vorkommen, sodass also die betreffende Substanz in mehreren ganz verschiedenartig krystallisirenden Modificationen auftreten kann, wie solche ja z. B. beim Schwefel schon längst bekannt sind. Diese Erscheinung ist, wie sich aus dem raschen Wachsen unserer hierauf bezüglichen Kenntnisse ergibt, durchaus nicht so selten, als gewöhnlich angenommen wird, und kann deshalb gleichfalls recht gut als Erkennungsmittel dienen. Doch gehen wir noch einen Schritt weiter, gehen wir von den Molecülverbindungen über zu den eigentlich chemischen, so eröffnet sich uns ein neues ganz unabsehbares Feld, von dem sich sicherlich eine gar sehr reichliche Ernte einfacher, leicht auszuführender und doch auch ganz zuverlässiger Re-

1) O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. **1.** p. 97 ff. 1877.

actionen einheimsen lassen wird. Schon die Auswahl der Reactionen ist ja bei Anwendung der Krystallanalyse ganz ausserordentlich viel grösser, als bei der gewöhnlichen Methode. Denn während sonst das Eintreten eines bestimmten Niederschlags, einer Färbung oder einer ähnlichen leicht erkennbaren Erscheinung nöthig ist, genügt bei Anwendung der Krystallanalyse jede zur Bildung eines festen krystallisirbaren Körpers führende Reaction, wenn auch gar kein Niederschlag u. dgl. bemerkbar ist, weil sicherlich nach dem Abdampfen oder Verdunsten des Lösungsmittels der neue Körper in Form von Krystallen übrig bleiben muss. Allein von allergrösster Wichtigkeit wird dieses Verfahren dadurch, dass es ermöglicht, auch Körper, die kein Bestreben haben, zu krystallisiren, sowie auch Flüssigkeiten und Gase zu untersuchen, da man ja dieselben leicht mit passenden Reagentien sich zu krystallisirbaren Producten vereinigen lassen kann.

Die Art und Weise, wie die zu derartigen Untersuchungen nöthigen Operationen, namentlich das Erwärmen und Abkühlen der Präparate, ausgeführt werden können, findet man schon in meiner bereits citirten Arbeit über Krystallwachsthum ausführlicher beschrieben, ebenso die Einrichtung des Mikroskops, wie sie zu diesen Versuchen nöthig ist. Seit dem Erscheinen jener Abhandlung habe ich indess an dem Apparate mehrere wesentliche Verbesserungen angebracht, sodass sich derselbe nun weit leichter handhaben lässt und auch für andere physikalische Untersuchungen, wie solche über electrische Entladung[1]) brauchbar ist. Es möge mir deshalb gestattet sein, eine kurze Beschreibung desselben hier folgen zu lassen.

Das erste, was bei der Construction zu berücksichtigen war, ist die Stabilität des Ganzen. Gerade weil das Verschieben der Objecte während der Beobachtung einen Hauptpunkt der Untersuchungsmethode bildet, so muss das ganze Instrument so stabil sein, dass man, ohne Besorgniss dasselbe umzustossen oder auch nur von seiner Stelle zu rücken, die Hände auflegen und auch die für die optischen Untersuchun-

1) O. Lehmann, Wied. Ann. **11.** p. 686. 1880.

gen nöthigen Drehbewegungen ausführen kann. Daher wird der Fuss des Ganzen von einer sehr schweren, grossen gusseisernen Platte gebildet, welche durch vier Stellschrauben an ihren Eckpunkten horizontal gestellt werden kann. Da das Instrument zu hoch würde, wollte man es mit diesen Stellschrauben auf die Tischplatte stellen, der Tisch selbst andererseits zu niedrig zum bequemen Sitzen, wollte man seine Füsse entsprechend verkürzen, so ist diese Platte in eine ihr genau gleichgeformte Oeffnung der Tischplatte eingelassen und steht mittelst der Stellschrauben auf zwei in passender Höhe angebrachten starken und durch mehrfache Querstücke durchaus fest angeschraubten Leisten. Aus dem gleichen Grunde der besseren Stabilität ist der Verschiebungsmechanismus des Tubus durchaus anders ausgeführt, wie bei den gewöhnlichen Mikroskopen. Es ist nämlich die Hülse, welche denselben trägt, ganz fest mit der Fussplatte durch einen Γ-förmigen Arm verbunden, wie aus den Figuren 2 und 3 Taf. III leicht zu ersehen ist.[1]) Es ermöglicht diese Einrichtung, den oberen Querbalken sehr lang zu machen, was für die bequeme Hantirung auf dem Objecttisch von ausserordentlichem Vortheil ist. Bei manchen Versuchen, wie beim Experimentiren mit Schmelzflüssen in Glühtemperatur, wobei eine grössere Flamme untergestellt werden muss, ist es nöthig, den Objecttisch höher zu stellen, wodurch selbstverständlich auch eine ziemlich beträchtliche Höherstellung des Tubus verlangt wird, weit grösser, als sie durch einfache Verschiebung in der Hülse erzielt werden kann. Zu diesem Zwecke ist der Γ-förmige Arm aus zwei Theilen angefertigt, nämlich aus einer fest in die Fussplatte eingeschraubten Röhre und einem starken cylindrischen Arm, welcher dicht in dieser Röhre verschiebbar ist und durch eine Geradführung beim Auf- und Abschieben stets in gleicher Richtung gehalten wird. Damit nun die oben geforderte Stabilität durch diese Zweitheilung nicht gemindert

1) Fig. 2 stellt die Vorder-, Fig. 3 die Seitenansicht des Instruments dar. Bei letzterer ist das dem Beobachter zugewandte Stück des Tisches weggeschnitten gedacht. Bei beiden Figuren fehlen einzelne Theile, welche man sich nach der folgenden Beschreibung leicht vorstellen kann.

werde, muss dafür gesorgt sein, dass der Arm absolut sicher in seiner Hülse befestigt werden kann. Der obere Theil ist in regelmässigen Abständen, die gleich der Verschiebung sind, um welche der Tubus in seiner Hülse auf- und abbewegt werden kann, quer durchbohrt. Um den Arm in einer bestimmten Lage zu fixiren, wird in das gerade passende Loch ein stählener Stift eingeschoben und die Mutter am unteren Ende fest angezogen. Es wird hierdurch der Stab mit solcher Sicherheit befestigt, als ob er mit dem Rohre ein einziges Stück bildete. So wird also der Forderung der Stabilität vollkommen Genüge geleistet, obwohl hierdurch freilich die sonst gebräuchliche, und wenn auch unter gewöhnlichen Umständen nicht absolut erforderliche, doch immerhin sehr bequeme und darum wünschenswerthe feine Einstellung in Wegfall kommt. Um dieselbe dennoch zu ermöglichen, ist an der Hülse des Tubus eine zweckentsprechende Vorrichtung angebracht, welche in den Figuren 5*a* und *b* Taf. III im Durchschnitt und in Fig. 6 Taf. III, von aussen gesehen, dargestellt ist und wohl keiner weitläufigen Beschreibung bedarf. Der Tubus *a* ist in der Hülse *b* einfach unter Reibung verschiebbar, wodurch die grobe Einstellung bewirkt wird. Die Hülse *b* ist selbst wieder in einer weiteren, aus zwei Theilen bestehenden Hülse *c*, *c* beweglich, indess nicht gänzlich frei. In der Mitte ist sie nämlich mit einem Gewinde versehen, über welches eine Mutter geschraubt ist, die durch arretirende Stifte *d*, *d* in der Hülse *c*, festgehalten wird. Dreht man diese Mutter, so wird die Hülse *b*, je nach dem Sinn der Drehung, langsam gehoben oder gesenkt, wie es die feine Einstellung erfordert. Damit das Gewinde der Mutter immer dicht an das der Hülse *b* anschliesse, sind an *c* noch zwei seitliche enge Hülsen *e*, *e* befestigt, welche zwei, unten befestigte Spiralfedern bergen, deren obere Enden an die hervorragenden Theile einer länglichen Platte *f* angreifen, welche über die Hülse *b* geschoben ist und an dem Gewinde derselben anstösst.

Eine weitere Eigenthümlichkeit ist die Befestigung des Objecttisches, welcher nicht wie gewöhnlich mit dem Tubus

direct verbunden, sondern auf einem eigenen ziemlich complicirten Fuss angebracht ist, der einer näheren Beschreibung bedarf. Zum besseren Verständniss ist derselbe in Taf. III Fig. 7 im Durchschnitt abgebildet. *A* ist ein Stück der bereits erwähnten schweren Fussplatte. In der Mitte derselben um die Axe des Mikroskoptubus ist eine grosse conisch ausgedehnte Oeffnung angebracht, in welcher sich der ebenfalls conisch gedrehte Ring *B* bewegen kann. Derselbe ist an seinem Umfange gezahnt und kann durch das Triebrad *D* in Umdrehung versetzt werden. Auf diesen Ring ist eine Kreistheilung *a* aufgeschraubt, die durch eine darüber befindliche Blechplatte *b* vor Beschädigung durch Chemikalien geschützt wird. Unmittelbar auf der getheilten Scheibe ist eine mit zwei parallelen Schlitzen versehene gusseiserne Platte *E* von etwas kleinerem Durchmesser befestigt, auf welcher erst der eigentliche Fuss *F* des Objecttisches beweglich aufgesetzt ist. Dieser Fuss hat Hufeisenform und ist auf seiner unteren Seite mit zwei nach unten sich verschmälernden Leisten versehen, die genau in die Schlitze der gusseisernen Platte einpassen, sodass er also in der Richtung dieser Schlitze sich verschieben lässt (Taf. III Fig. 8). Diese Verschiebung wird durch eine Mikrometerschraube bewirkt, deren Knopf *G* mit Theilung versehen ist, sodass man leicht die Verschiebung hiermit abmessen kann. Der Ring *B* sowohl wie der Fuss *F* sind ferner noch auf ihrer Unterseite, wie aus der Figur ersichtlich, mit Schrauben und federnden Kautschukringen versehen, damit ihre Bewegung eine recht sichere sei. Der Fuss trägt die Säule *Q* und diese wieder die durchbohrte und auf ihrer Oberseite mit einer conischen Erhöhung versehene Platte *H*. Auf letzterer dreht sich um den Conus eine zweite geschlitzte Platte *J*, in deren Schlitz der eigentliche Objecttisch *K* eingeschoben werden kann. Derselbe besteht aus einer dünnen kreisförmigen Platte, welche durch zwei kurze Säulen auf einem in den Schlitz von *J* passenden durchbohrten und mit abnehmbarem Griff versehenen Metallstück befestigt ist. Je nach der erforderlichen Temperatur, der Grösse und Form der zu untersuchenden Objecte können indess verschieden gestaltete Objecttische aufgesteckt werden.

Digitized by Google

So z. B. reducirt sich bei Versuchen mit glühenden Schmelzflüssen der ganze Objecttisch auf ein sehr dünnes, rundes, nur in der Mitte mit einer recht kleinen Oeffnung versehenes Metallplättchen, welches von zwei verhältnissmässig hohen und dünnen Säulen getragen wird, um keine zu grossen Wärmeverluste herbeizuführen. Noch besser wird der kleine Objectträger zwischen zwei Metallplättchen eingeschoben, von welchen sich das obere abheben lässt (Taf. III Fig. 9). Es ist in diesem Falle nöthig, die Linsen des Mikroskops zu schützen, was für die meisten Fälle ausreichend durch eine mit kleiner Oeffnung versehene ziemlich dicke und grosse Kupferscheibe *L* geschieht, die durch das Stativ *M*, an welchem sie sich auf- und abschieben lässt, gehalten wird. Für Arbeiten bei sehr hohen Temperaturen wird dieselbe zweckmässig hohl angefertigt und während der Beobachtung durch einen hindurchfliessenden Strom kalten Wassers auf niedriger Temperatur gehalten. In Taf. III Fig. 4, welche das Instrument von oben gesehen darstellt, sieht man die zwei Oeffnungen *a*, *b* der Fussplatte, durch welche die wasserzuführenden Schläuche aufsteigen. Die Erwärmung der Objecte wird durch eine kleine nichtleuchtende Flamme einer Mischung von Gas und Luft, welche dem gläsernen Brenner *N* entströmt, hervorgebracht und kann nicht allein durch Kleinstellen der Flamme, sondern auch noch durch den Schieber *O* gemässigt werden, welcher aus einem in Messingfassung befestigten Deckgläschen oder Glimmerblättchen besteht und längs des Drahtes *P* verschoben werden kann. Der Brenner sowohl wie der den Schirm tragende Draht sind in eine metallene Säule eingesetzt (Taf. III Fig. 10), welche an ihrem unteren Ende durch ein rechtwinklig angesetztes Seitenrohr *a* mit der Gasleitung communicirt. Diese Höhlung biegt oben rechtwinklig in die Brennerrohre um und kann daselbst durch eine conisch zulaufende, von oben eingesetzte Schraube *b* verstopft werden. Die ganze Höhlung ist der Länge nach bis zur Biegung von einer dünnen Röhre durchzogen, welche bestimmt ist, die zur Zerstörung der Leuchtkraft der Flamme nöthige Luft zuzuführen und mit einem luftgefüllten Gasometer in Verbindung steht, welcher von Zeit zu Zeit mittelst eines Wassergebläses

Digitized by Google

neu gefüllt wird. Die Säule ist in der Fussplatte nicht fest eingeschraubt, sondern unten conisch verjüngt, in die entsprechende Bohrung der Platte eingeschliffen und vermittelst Schraubenmuttern und Kautschukring nur mässig fest angezogen, sodass sie sich leicht mittelst des Zapfens *c*, welcher als Handgriff dient, um ihre Axe drehen lässt. Durch eine Arretirung, hervorgebracht durch zwei bei der Drehung auf einanderstossende Stifte *d*, *d* ist dafür gesorgt, dass die Drehung sich soweit ausführen lässt, bis die Flamme genau mitten unter der Oeffnung des Objecttisches steht, sodass beim Untersetzen der Flamme alle Vorsichtsmassregeln bezüglich der richtigen Stellungen überflüssig werden.

Soll eine genau bestimmte, mittelst des Thermometers controlirbare Temperatur erzeugt werden, so wird ein hohler. in seinen Oeffnungen durch Glasplatten verschlossener Objecttisch angewandt, welcher durch Röhren mit einer Druck- oder Centrifugalpumpe in Verbindung steht, die fortwährend einen Strom heissen Wassers oder Oels von genau regulirbarer Temperatur hindurchtreibt. In diesem Falle dient die obere möglichst dünne Verschlussplatte des Objecttisches zu gleicher Zeit auch als Objectträger, was nöthig ist, um das Präparat auf annähernd gleiche Temperatur mit dem durchströmenden Wasser oder Oel zu bringen. Eine kleine Differenz wird sich selbstverständlich immer finden, ist indess ohne alle Bedeutung, da sich durch controlirende Versuche. z. B. Aufbringen einer Substanz von bekanntem Schmelzpunkt, ihrem Werthe nach genau ermittelt werden kann. Die Zuleitungsröhren können in zwei Einsätze der Fussplatte (Taf. III Fig. 4, *c*, *d*) befestigt und dann unter dem Tische weitergeführt werden, sodass sie in keinerlei Weise die Beobachtung stören. Statt dieser Röhren können in diese Oeffnungen der Fussplatte indess auch andere Stücke eingesetzt werden, z. B. isolirende Säulen mit grossen Quecksilbernäpfen für electrolytische Versuche, Spitzen für Experimente über electrische Entladung u. dergl. Die Beleuchtung der Objecte kann auf zweierlei Art geschehen, entweder durch den Glassatz *Q* (Taf. III Fig. 3), welcher das Licht einer passend angebrachten Gaslampe *X*, deren Dämpfe durch den

Digitized by Google

Kamin *Y* entweichen, genau unter dem Polarisationswinkel nach oben auf die Sammellinse *R* reflectirt, oder mittelst des Hohlspiegels *W* (Taf. III Fig. 7), welcher durch den leicht zu entfernenden Arm *T* getragen wird, oder endlich mittelst eines in der Figur nicht angegebenen Glassatzes, welcher an die Stelle des Spiegels *W* gesetzt werden kann, und der sein Licht durch den verstellbaren Planspiegel *S* erhält. Die erste Art der Beleuchtung ist die bequemste, und die beiden letztgenannten dienen nur dazu, um auch eventuell das Tageslicht zur Beleuchtung benutzen zu können. Der grosse Vorzug der ersteren Beleuchtung besteht hauptsächlich darin, dass man stets im polarisirten Licht von genügender und gleichbleibender Stärke arbeitet und jederzeit, selbst während des Erwärmens, sofort mit Hülfe eines auf das Ocular gesetzten Nicol'schen Prismas die Schwingungsrichtungen der Krystalle bestimmen kann. Da diese Operation bei vergänglichen Producten oft sehr rasch ausgeführt werden muss, überhaupt sich im Laufe einer Untersuchung sehr häufig wiederholt, ist dieses Nicol'sche Prisma an einem passend verschiebbaren Arm (Taf. III Fig. 2a) angebracht, welcher sich je nach der Stellung des Tubus an der Säule *b* höher oder tiefer stellen lässt. Diese Säule ist in ihrem unteren Theile der Länge nach durchbohrt und in der Mitte mit einer Verdickung versehen, in welcher sich die innere Höhlung rechtwinkelig umbiegt und nun seitlich in ein abnehmbares, verjüngt zulaufendes, abwärts gebogenes Ansatzrohr *c* ausläuft. Auf der der Mündung entgegengesetzten Seite ist eine conisch zugespitzte Schraube eingesetzt, welche gestattet, die Höhlung zu verschliessen und somit der durchströmenden Luft, für welche den Canal gebohrt ist, den Ausgang zu versperren. Dieser Luftstrom wird von einem Wassertrommelgebläse geliefert, durch einen Kautschukschlauch in die Höhlung hineingeleitet, und falls letztere nicht vermöge der Schraube geschlossen ist, durch das erwähnte Ansatzrohr schief von oben herab geradezu auf das Object getrieben, um dasselbe abzukühlen. Es ist vermittelst dieser Einrichtung noch eine weit feinere und raschere Einstellung der Temperaturgrade möglich, als mit-

telst des an dem Brenner angebrachten Schirmes, welcher bereits oben beschrieben wurde.

Um Krystallwinkel oder die Neigung der Schwingungsrichtungen gegen die Krystallkanten messen zu können, ist das Ocular des Mikroskops mit einem Fadenkreuz versehen, welches der Polarisationsebene des Glassatzes entsprechend orientirt ist. Zur Ausführung der Messungen ist gewöhnlich nöthig, dass eine Ecke des Krystalles genau unter den Kreuzungspunkt der Fäden zu liegen komme. Es wird dies bewirkt durch die früher beschriebene Mikrometerschraube, und zwar wird der betreffende Eckpunkt, während die Schraube einem der Fäden parallel steht, zunächst unter den anderen Faden gebracht, hierauf vermittelst der ebenfalls beschriebenen Vorrichtung das Object um 90° gedreht und wieder mittelst der Schraube verschoben, bis auch die Deckung mit dem zweiten Faden eintritt. Für Untersuchungen bei höheren Temperaturen kann in die Drehvorrichtung ein längerer Hebel eingeschraubt werden, da dieselbe so heiss werden kann, dass ein unmittelbares Berühren mit den Fingern nicht mehr möglich ist.

Beim Drehen des Ganzen ist es natürlich durchaus nöthig, dass die Drehaxe des Objecttisches genau durch den Kreuzungspunkt der Fäden hindurchgehe. Um dieses zu erzielen, ist der Querbalken des Γ-förmigen Armes nicht fest an der verticalen Säule angebracht, sondern nur vermittelst einer Schraubenmutter fest angezogen, was indess die Stabilität des Ganzen durchaus nicht beeinträchtigt. Um ihn nun in der erwähnten Weise zu justiren, ist die Oeffnung, durch welche die Spindel der Befestigungsschraube hindurchgeht, ziemlich beträchtlich grösser und letztere selbst unten vierkantig angefeilt. Gegen die Flächen dieses vierseitigen Prismas drücken vier Schrauben, welche in 4 um 90° von einander entfernten Stellen seitlich in den Querbalken eingesetzt sind. Wie aus der Taf. III Fig. 10 ersichtlich ist, lässt sich durch passende Einstellung derselben die gewünschte Justirung leicht ausführen.

Um endlich auch die Form der Objecte fixiren zu können, ist hinter dem Mikroskop in schiefer Lage ein Zeichenbrett

(Taf. III Fig. 3 *U*) aufgestellt, auf welches mittelst zweier Nadeln ein Blatt Papier aufgespannt wird. Gelangt ein der Abzeichnung würdiges Object in das Gesichtsfeld, so wird rasch ein kleines dreiseitiges Zeichenprisma auf das Ocular gesetzt und nun in bekannter Weise die Contour des Objectes nachgezeichnet. Damit die Arme während des Zeichnens nicht ermüden und auch sonst während des Experimentirens eine feste Stütze haben, sind auf der Tischplatte zwei Aufsätze (Taf. III Fig. 2, *z*, *z*) angebracht, welche gleichzeitig noch dem weiteren Zwecke dienen, Schubladen mit den nöthigen Chemikalien, Objectträgern, Reinigungsutensilien u. dergl. aufzunehmen. Die Objecte zu photographiren, habe ich bis jetzt noch nicht versucht, indess bereits eine Vorrichtung angebracht, welche wohl dazu genügen dürfte. Es lassen sich nämlich in die Fussplatte zwei eiserne Säulen einsetzen, welche oben die zur Aufnahme der empfindlichen Platte dienende dunkle Kammer tragen. Ersetzt man erstere durch eine matte Glastafel, so entsteht darauf eine Projection des Gegenstandes, welche durch Anwendung eines Skioptikons als Beleuchtungslampe und eines gewöhnlichen Spiegels statt des Glassatzes hinreichend deutlich gemacht werden kann, dass mehrere Beobachter dieselbe gleichzeitig wahrnehmen können. Selbstverständlich kommt ein so projicirtes Bild an Klarheit nie dem direct gesehenen gleich, allein Demonstrationen wachsender Krystalle sind kaum anders auszuführen.

Bedenkt man nun, wie leicht es ist, mittelst des beschriebenen Apparates alle zur Krystallanalyse nöthigen Operationen auszuführen, wie bequem sich die Untersuchung gestaltet, da das zeitraubende Abdampfen, Filtriren u. s. w. meistens fortfällt, wie geringe Quantitäten von Reagentien schon hinreichend sind, so lässt sich vermuthen, dass sich die neue Untersuchungsmethode recht bald Bahn brechen und gar viele Schwierigkeiten beseitigen werde, die bisher der chemischen Analyse im Wege standen. Freilich ist hierzu, falls es sich um die Analyse einer noch völlig fremden Substanz handelt, erst eine gründliche Untersuchung aller bekannten chemischen Verbindungen nöthig und alsdann eine passende schematische Zusammenstellung der Resultate und

Digitized by Google

Auswahl der geeignetsten zur Aufstellung eines bestimmten Ganges der Analyse.

Mit einigen wenigen Substanzen habe ich bereits Untersuchungen in der dargelegten Absicht vorgenommen und die Resultate in Form kleiner Notizen in der Zeitschrift für Krystallographie veröffentlicht, doch ist es dem einzelnen unmöglich, das ganze Gebiet zu bearbeiten, und möchten deshalb diese Zeilen dazu beitragen, auch andere für die besprochene Arbeit zu gewinnen, damit es in nicht allzuferner Zeit möglich werde, ein bestimmtes praktisch verwerthbares System der Krystallanalyse thatsächlich aufzustellen.

Handelt es sich nur um die einfachere, aber immerhin für die Praxis oft sehr wichtige Entscheidung darüber, ob ein gegebener Stoff wirklich derjenige ist, für welchen er gehalten wird oder gehalten werden soll, so kann die Krystallanalyse schon jetzt in ihrem noch völlig unentwickelten Zustande rasch zum gewünschten Resultate führen, da es nur nöthig ist, die beiden zu identificirenden Stoffe nach einander und genau unter denselben Bedingungen entweder kalt oder warm, rein oder mit anderen Stoffen verbunden auf die Form der Krystalle zu prüfen und zu vergleichen. Eine etwaige Verschiedenheit wird dem einigermassen geübten Auge sehr bald auffallen und unter Umständen sofort jede weitere Untersuchung überflüssig machen.

VII. *Ueber die bei der Bildung von Haloidsalzen beobachtete Contraction im Vergleich mit der Bildungswärme derselben;*
von W. Müller-Erzbach.

Für die Chlor-, Brom- und Jodverbindungen der Metalle hatte ich in einer früheren Arbeit[1]) nachgewiesen, dass die chemische Verwandtschaft, so weit sie bekannt ist, mit den

1) Müller-Erzbach, Pogg. Ann. **189.** p. 287. 1870.

Aenderungen des Volumens der Componenten bei der Bildung gleichartiger Salze derartig correspondirt, dass die Gesammtmasse stets da die grössere Zusammenziehung erfährt, wo die Verwandtschaft eine grössere ist. In manchen Fällen war jedoch über die relative Grösse der chemischen Verwandtschaft nicht bestimmt zu entscheiden, und ich habe deshalb aus den in den letzten Jahren zahlreich ausgeführten Versuchen über die Wärmetönungen bei der Bildung von chemischen Verbindungen neues Material gesammelt, um Contraction und chemische Anziehung zu vergleichen. Als absolutes Maass für die Verwandtschaft können die Bildungswärmen zwar nicht angesehen werden[1]) und für die Sauerstoffverbindungen z. B. der Alkalimetalle und der alkalischen Erdmetalle ergeben sie ein von dem allgemein angenommenen abweichendes Resultat, aber meistens stimmen sie mit den Ergebnissen anderer Verwandtschaftsbestimmungen überein, und sie sind als erster Anhalt für die Beurtheilung der Verwandtschaft jedenfalls von hervorragender Wichtigkeit.

In die folgende Zusammenstellung sind nun der vollständigen Uebersicht wegen alle Chlor-, Brom- und Jodmetalle aufgenommen, für welche die zur Vergleichung nöthigen Angaben gefunden wurden. Die Salze sind in sechs Gruppen geordnet, in Verbindungen der Alkalimetalle und der alkalischen Erdmetalle, der Zink- und der Quecksilbergruppe, in unlösliche Salze und in ungesättigte Verbindungen. Die letzte Gruppe ist wegen der Abweichung in der Bestimmung der Bildungswärme unterschieden. Die Volumina der Metalle und der Salze sind meistens nach den neuesten Bestimmungen angegeben, wo sich grössere Abweichungen fanden, sind diese durch Doppelangaben hervorgehoben. Die Volumina des festen Broms und Chlors sind dem des festen Jods 25,65 gleich gesetzt, nähme man statt dessen die für die flüssigen Elemente wirklich beobachteten Werthe, so wird dadurch das schliessliche Ergebniss nicht wesentlich geändert.[2])

1) Müller-Erzbach, Chem. Ber. **13.** p. 1659. 1880.
2) Ders., Pogg. Ann. **139.** p. 139. 295. 1870.

Verbindung	V_1 Summe der Volumina der Bestandtheile	V_2 Gefundenes Volumen der Verbindung	Beobachter	Contraction $\frac{V_1-V_2}{V_1}$	Bildungswärme	Beobachter
2 KCl	90,3+51,3=141,6	76,7	Kopp	0,46	210	Thom
2 K Br	—	98,7	Karsten	0,30	192,6	„
—	—	88,2	Schröder	0,37	—	„
2 K J	—	107,4	Boullay, Schröder	0,24	160	„
2 Na Cl	47,3+51,3=98,6	54,4	Kopp	0,45	194,6	„
2 Na Br	—	66,9	Kremers, Schröder	0,32	173,2	„
2 Na J	—	86,9	Filhol	0,12	137,6	„
2 Li Cl	23,6+51,3=74,9	42,4	Kremers	0,43	187,6	„
2 Li Br	—	56,5	Clarke	0,25		
2 Li J	—	77	„	−0,03		
$BaCl_2$	34+51,3=85,3	53,9	Boullay, Schröder	0,37	194,3	Thom
—	46+51,3=97,3	—	—	0,44	—	„
$BaBr_2$	—	65,5	Kremers	0,23	169,5	„
BaJ_2	—	79,5	Filhol	0,07		
$SrCl_2$	34,4+51,3=85,7	56,5	Karsten	0,34	184,6	„
—	—	54	Hermann	0,37		
—	—	50,2	Schröder	0,41		
$SrBr_2$	—	62,5	Bödeker	0,27	157,7	„
SrJ_2	—	77,6	„	0,09		
$CaCl_2$	25,4+51,3=76,7	51,1	Boullay	0,33	170,2	„
$CaBr_2$	—	60,6	Bödeker	0,21	141,3	„
—	—	62,0	Schröder	—	—	„
$MgCl_2$	12,9+51,3=64,2	43,7	Playfair u. Joule	0,32	151	„
$ZnCl_2$	9,2+51,3=60,5	49,4	Schröder	0,19	97,2	Thom
$ZnBr_2$	—	61,8	Bödeker	—	—	Berthel
—	—	59,0	Schröder	0,02	86,2	Thom
ZnJ_2	—	68,0	Bödeker u. Giesecke	−0,13	60	„
$MnCl_2$	7,6+51,3=58,9	50,2	Schröder	0,15	112	„
$FeCl_2$	7,2+51,3=58,8	50,2	Filhol	0,14	82,1	„
$NiCl_2$	6,7+51,3=58	50,6	Hermann	0,13	74,5	„
$CdCl_2$	13,0+51,3=64,3	50,4	Schröd., Böd. u. Gies.	0,22	93,2	Thom
—	—	46,5	Knight (Clarke)	0,27	—	„
$CdBr_2$	—	56,7	Bödeker u. Giesecke	0,12	76	Berthel
CdJ_2	—	61	M. Fullert (Clarke)	0,05	45	„
$HgCl_2$	14,7+51,3=66	51,1	Hermann	0,23	63,2	Thom
—	—	49,7	Schröder	0,25	—	„
$HgBr_2$	—	60,8	Karsten	0,08	52,6	„
—	—	63,2	Beamer (Clarke)	0,04	—	„
HgJ_2	—	71,8	Boullay, M. Owens	−0,09	34,4	„
$CuCl_2$	7,1+51,3=58,4	50,6	Schröder	0,13	51,6	„
—	—	44	Playfair u. Joule	0,25	—	„

Google

Verbindung	V_1 Summe der Volumina der Bestandtheile	V_2 Gefundenes Volumen der Verbindung	Beobachter	Contraction $\frac{V_1-V_2}{V_1}$	Bildungswärme	Beobachter
$PbCl_2$	18,1 + 51,3 = 69,4	49,0	Karsten	0,29	85,2	Thomsen
$PbBr_2$	—	55,4	„	0,20	68,8	Berthelot
PbJ_2	—	75,5	Boullay	−0,09	42	„
—	—	68,8	Hermann	0,01	—	„
2 AgCl	20,6 + 51,3 = 71,9	52,6	Karsten	0,27	58,4	Thomsen
2 AgBr	—	59,2	„	0,18	47,2	Berthelot
2 AgJ	—	83,7	Boullay	−0,16	27,6	Thomsen
—	—	—	—	—	21	Berthelot
2 HgCl	29,4 + 51,3 = 80,7	65,4	Boullay	0,19	82,6	Thomsen
—	—	67,2	Karsten	0,17	—	„
2 HgBr	—	76,7	„	0,05	70	Berthelot
2 HgJ	—	85,6	Boullay	−0,06	47,6	Thomsen
2 CuCl	14,2 + 51,3 = 65,5	53,8	Schröder	0,18	65,8	„
2 CuBr	—	60,9	Bödeker	0,07	50,0	„
2 CuJ	—	86,3	—	−0,32	32,5	„

Zwölf vollständige dreigliederige Gruppen von Chlor-, Brom- und Jodmetallen zeigen übereinstimmend für Chlor die grösste, für Jod die geringste Contraction wie Bildungswärme, nur für Lithium, Barium und Strontium fehlen einige Angaben über Bildungswärmen. Die Contraction ändert sich demnach bei demselben Metall mit der Bildungswärme zugleich ohne irgend eine Ausnahme in 36 verschiedenen Fällen in gleichem Sinne mit der auf andere Weise ermittelten chemischen Verwandtschaft. Die Regelmässigkeit der grössten Contraction für die Chlor-, der mittleren für die Brom- und der kleinsten für die Jodverbindung hat sich ausserdem überall da wiederholt, wo bei anderen unter sich ähnlich constituirten Verbindungen die Vergleichung möglich war. Für die Salze der drei Halogene hatte ich deshalb den Satz aufgestellt, dass dasjenige die Bestandtheile fester gebunden hält, bei dessen Bildung die grössere Verdichtung stattgefunden hat.[1]) Dieser Satz wird durch das thermische Verhalten der Salze vollständig bestätigt, wie das auch Hr. Berthelot in seinem Essai de mécanique chimique bereits ausgesprochen hat.

1) Müller-Erzbach, Pogg. Ann. **139.** p. 299. 1876.

Die Bedeutung der Contractionen reicht jedoch noch weiter. Betrachtet man die Salze innerhalb der einzelnen Gruppen, so folgen sich für die Verbindung mit Chlor bei den Alkalimetallen Kalium, Natrium und Lithium nach der Contraction wie nach der Bildungswärme, bei den alkalischen Erdmetallen ebenso Barium, Strontium, Calcium und Magnesium, bei der Zinkgruppe Zink, Mangan, Eisen, Nickel, bei der Quecksilbergruppe Cadmium, Quecksilber, Kupfer, bei den unlöslichen Salzen Blei und Silber und bei den Chlorüren Quecksilber und Kupfer. Im ganzen stimmt in 19 Fällen die grössere Contraction mit der grösseren Bildungswärme überein, nur Zink und Mangan bilden eine Ausnahme von nicht bedeutender Abweichung. Für die Bromverbindungen zeigt sich unter sieben Fällen eine Ausnahme von noch geringerer Abweichung in dem Verhältniss von Hg Br und Cu Br, und die Jodverbindungen weisen ebenfalls noch vier übereinstimmende Fälle auf. Demnach ist innerhalb der Gruppen die Reihenfolge der chemischen Verwandtschaft bei 30 unter 32 Fällen nach der Contraction dieselbe wie nach der Verbindungswärme, und nur in zwei Fällen zeigt sich eine Abweichung, die innerhalb der Grenzen liegt, welche die verschiedenen Bestimmungen, namentlich der specifischen Gewichte, der vorliegenden Vergleichung anweisen. Speciell für die Haloidsalze der schweren Metalle sind diese Grenzen sehr weit, wie z. B. die Doppelangaben für die Volumina von $CdCl_2$ — 50,4 und 46,5 —, $CuCl_2$ — 50,6 und 44 — oder PbJ_2 — 75,5 und 68,8 — beweisen.

Man kann nun weiter noch die Salze jeder einzelnen Gruppe mit den gleichartigen aller anderen Gruppen vergleichen, dann ist die Möglichkeit der Zusammenstellungen erschöpft und damit die Vergleichung allgemein durchgeführt. Chlorkalium und Chlornatrium zeigen gegen 15 Chlormetalle der folgenden Gruppen die stärkere Contraction, und die grössere Bildungswärme, für Chlorlithium ist gegen Chlorbarium wegen des zweifelhaften Volumens von Barium nicht zu entscheiden, aber die 14 übrigen Fälle folgen der früheren Regel. Dasselbe gilt von den vier Chlormetallen der alkalischen Erden gegenüber den 11 Chlormetallen der letzten

Gruppen, sodass zusammen in 88 Fällen Contraction und Bildungswärme unter sich und mit mit der allgemein angenommenen chemischen Verwandtschaft correspondiren. In den vier letzten der gebildeten Gruppen, bei den schweren Metallen, weichen die Contractionen und die Bildungswärmen von Gruppe zu Gruppe und in gleicher Weise innerhalb der einzelnen Gruppen nicht so stark von einander ab, dass man bei den in weiten Grenzen schwankenden Bestimmungen des Volumens zuverlässige Vergleichsresultate erwarten könnte. Deshalb ist es auch nicht zu entscheiden, ob der Gruppencharakter dieser Metalle auf die Contractionen und die Bildungswärmen einen allgemeinen Einfluss ausübt oder nicht. Die beiden letzten Gruppen der im Wasser unlöslichen oder schwerlöslichen Salze zeigen zwar verhältnissmässig starke Contractionen und grosse Bildungswärmen, aber zu einem sicheren Schlusse ist doch die Zahl der Beispiele zu klein. Die grössere Unsicherheit der Zahlen für die Volumengrösse von den Haloidsalzen der schweren Metalle nöthigt consequenter Weise dazu, auch von den oben genannten 32 Beispielen über die Verwandtschaftsgrösse innerhalb der einzelnen Gruppen 17 zu streichen, sodass nur 15 übrig bleiben. Diese 15 zeigen ohne Ausnahme bei grösserer Contraction eine grössere Bildungswärme.

Dieselbe Uebereinstimmung findet sich ausserdem noch für 41 Fälle von Bromverbindungen, wenn man die nach ihrer Verwandtschaft stark abweichenden Salze der Alkalimetalle mit denen der alkalischen Erden und der schweren Metalle sowie die beiden letzteren unter sich vergleicht. Auch für Jodverbindungen von leichten und schweren Metallen liegen soviel Bestimmungen vor, dass man an 14 Fällen jene Uebereinstimmung constatiren kann.

Für die starren Metallverbindungen des Chlors, Broms und Jods stellt sich demnach als schliessliches Resultat heraus, dass in 36 Beispielen die Contractionen wie die Bildungswärmen nach der Abstufung Chlor, Brom und Jod abnehmen. Ebenso war in 158 Fällen von unter sich verglichenen Chlorverbindungen, sowie von Brom- und Jodverbindungen die chemische Verwandtschaft in dem-

selben Sinne veränderlich, wie die Raumverminderung und die bei der Bildung frei werdende Wärmemenge. Zusammen können also nicht weniger als 194 Beispiele als Beweis dafür angeführt werden, dass im Kreise der hier verglichenen drei Arten von Haloidsalzen der grösseren Massenverdichtung überall die nach der Bildungswärme bestimmte grössere Verwandtschaft entspricht. Man kann sich die einzelnen Verbindungen von den schweren Metallen bis zum Kalium in fortlaufender Reihe durch Substitution zersetzt denken, und es würde sich dann ergeben, dass die Umsetzungen stets in derjenigen Richtung erfolgen, in welcher die grössere Verdichtung möglich ist; durch die auf einander folgenden chemischen Processe würde demnach die Gesammtmasse auf einen immer kleineren Raum zusammengedrängt. Der Mechanismus des chemischen Processes ist bei den Haloidsalzen an den Raumveränderungen in verschiedener Richtung genau zu verfolgen.

VIII. *Automatische Quecksilberluftpumpe; von Alois Schuller.*

(Vorgetragen in der ung. Acad. der Wiss. am 14. März 1881.)

Bei der Construction der im Nachfolgenden beschriebenen Quecksilberluftpumpe waren zwei Gesichtspunkte massgebend, einerseits ein möglichst vollkommenes Vacuum zu erzeugen, andererseits die Handhabung der Pumpe zu vereinfachen. In Anbetracht des ersten Zweckes wurden aus dem wesentlichen Theile der Luftpumpe alle gefetteten Glasverbindungen ausgeschlossen und der hermetische Verschluss nur durch Glas und Quecksilber bewerkstelligt. In Anbetracht des zweiten Zweckes wurde die Luftpumpe mit einer Steuerung versehen, die die Person des Experimentirenden ersetzt.

Der untere Theil des Apparates besteht aus einer dreihalsigen, theilweise mit Quecksilber gefüllten Flasche *A* (Taf. III Fig. 12); an die in den mittleren Hals eingeschliffene

Röhre, die fast bis an den Boden der Flasche reicht und immer unter Quecksilber mündet, ist die Kugel B angeschmolzen; diese ist einerseits vermittelst der Trockenröhre C mit dem zu evacuirenden Raume E, andererseits auf dem Wege Vk_1k mit einer Wasserluftpumpe oder einer anderen Hülfspumpe bleibend verbunden. Dieselbe Hülfspumpe, die nur eine unvollständige Evacuirung zu bewerkstelligen hat, kann mittelst des Dreiweghahnes D und der Kautschukröhre k_2 auch aus der Flasche A pumpen.

Verschliessen wir vorerst den dritten Hals der Flasche A, so können wir folgendermassen evacuiren.

Während der Dreiweghahn die in Taf. III Fig. 13 dargestellte Stellung einnimmt, evacuirt die Hülfspumpe sowohl die Kugel B und damit den zu evacuirenden Raum E als auch die Flasche A, ohne dass sich hierbei in letzterer der Stand des Quecksilbers ändern würde.

Bringen wir jedoch den Dreiweghahn D in die in der Taf. III Fig. 14 dargestellte Stellung, so unterbrechen wir die Verbindung der Hülfspumpe mit der Flasche A und setzen diese mittelst der engen Oeffnung K mit der atmosphärischen Luft in Verbindung. Die in die Flasche A einströmende Luft presst das Quecksilber in die Kugel B, dieses trennt, bei C angekommen, den zu evacuirenden Raum von der Luftpumpe, hebt bei V_1 das dort liegende, am zweckmässigsten dreieckige Glasplättchen, und verschliesst mittelst desselben das abgeschliffene Ende der darüber befindlichen Röhre. In der Kugel B weitergehoben, verdrängt das Quecksilber die darin befindliche verdünnte Luft, hebt endlich auch das Glasplättchen V, um auch mit diesem die darüber befindliche abgeschliffene Röhre zu verschliessen. Drehen wir nun den Hahn D wieder in seine frühere Stellung (Taf. III Fig. 13), so wird die Hülfspumpe die in die Flasche A eingedrungene Luft wieder aus derselben entfernen, also das Quecksilber aus der Kugel B herabsinken; das Glasplättchen V und der unter demselben zurückbleibende Quecksilberring bewirken einen luftdichten Verschluss, sodass in der Kugel B ein luftleerer Raum entsteht, der

mit dem zu evacuirenden Raume communicirt, sobald das Quecksilber bis unter *c* gesunken ist.

Die Drehung des Dreiweghahnes bewerkstelligt nun die Steuerung, welche der Quecksilberluftpumpe nachgebildet ist. — (Dieselbe ist in Taf. III Fig. 12 durch ihre feineren Conturen erkenntlich.) Der obere Theil derselben ist wie bei der Quecksilberluftpumpe bleibend mit der Hülfspumpe in Verbindung, während der untere Raum *a* mit dem dritten Halse der Flasche *A* verbunden ist, also abwechselnd mit der Hülfspumpe und der atmosphärischen Luft communicirt.

In dem oberen Theil der Steuervorrichtung befindet sich ebenfalls ein luftdicht schliessendes Ventil *v*, welches das Steigen des Quecksilbers so lange zulässt, bis das Glasplättchen die obere abgeschliffene Röhre *d* erreicht und verschliesst. — Der wesentliche Unterschied zwischen der Luftpumpe selbst und der Steuervorrichtung besteht darin, dass das untere Gefäss *a* der letzteren beweglich ist, indem es an einem über eine Rolle gelegten Faden f_1 hängt, dessen anderes Ende am unteren Theile des Kreisbogens befestigt ist, der seinerseits mit dem Dreiweghahn in fixer Verbindung steht und das eigentliche Steuer bildet. An das obere Ende dieses Kreisbogens ist ein zweiter Faden f_2 befestigt, an dem ein Gewicht *G* hängt, das die Kugel *a* im Gleichgewicht hält, wenn der Regulator bis zu dem mit *v* bezeichneten Punkte mit Quecksilber gefüllt ist. — Die zum Gefäss *a* führenden Kautschukröhren k_3 und k_4 sind der grösseren Beweglichkeit halber nur strohhalmdick; um sie dem atmosphärischen Druck gegenüber trotzdem widerstandsfähig zu machen, sind in dieselben Spiralen aus dünnem Stahldraht eingeführt.

Die Wirkung der Steuerung werden wir uns nun leicht vergegenwärtigen können; wenn nämlich die Hülfspumpe aus dem oberen und unteren Theile sowohl der Quecksilberluftpumpe als auch des Regulators die Luft entfernt, sinkt im Regulator das Quecksilber, wodurch das an der Rolle hängende Gefäss *a* schwerer wird. — Sobald das Quecksilber auch aus der Kugel *b* theilweise nach *a* übergeflossen ist, sinkt diese so tief, als es der Faden f_3 gestattet, und dreht hierbei

den Dreiweghahn. — Nun strömt die Luft in die Gefässe *A* und *a*, das Quecksilber wird also wieder gehoben, die Kugel *a* wird leichter, und während das Quecksilber in der Steuervorrichtung über die mit *v* bezeichnete Höhe steigt, dreht das Uebergewicht von *G* den Dreiweghahn wieder in die ursprüngliche Lage. Von nun an wiederholt sich der besprochene Hergang.

In Betreff der Dimensionen der Steuervorrichtung müssen die in Fig. 12 Taf. III mit gleichen Buchstaben bezeichneten Höhen *H*, *H* und *h*, *h* wenigstens annähernd gleich sein. Um den Regulator so einzustellen, variirt man nach Bedarf entweder die obere fixe Unterstützung des Regulators oder die der Rolle oder endlich die Höhe der unter dem Gewichte *G* angebrachten Unterlage.

Ausser dem bereits Angeführten enthält die Quecksilberluftpumpe noch einige wesentliche Bestandtheile, ohne denen sie Erschütterungen ausgesetzt wäre, die ihren Bestand gefährden könnten. Hierher gehört die mit *K* bezeichnete enge Oeffnung, durch welche die Luft nur langsam zum Dreiweghahn und in die Flasche *A* gelangt, wodurch ein übermässig rasches Steigen des Quecksilbers verhindert wird; ferner das ohne Quecksilber, also unvollkommen schliessende Ventil *u*, welches der Luft zwar freien Ausgang gestattet, dieselbe aber nur langsam zurückströmen lässt; ohne diesem würden die Ventile *V* und *v* heftig an die darunter befindlichen abgeschliffenen Glasröhren prallen.

Erwähnenswerth ist noch, dass bei Beginn des Pumpens die aus dem zu evacuirenden Raume in die Pumpe strömende Luft heftige Erschütterungen verursacht. — Um diese zu vermeiden, dreht man den Dreiweghahn ein-, zweimal zurück, noch ehe das Quecksilber zum Ventil *V* gehoben wurde. Ist das geschehen, so kann der Apparat ganz sich selbst überlassen werden, selbst für den Fall, dass in der Hülfspumpe Störungen eintreten sollten.

Soll das Pumpen eingestellt werden, so ist darauf zu achten, dass die Pumpe mit Quecksilber gefüllt sei, und die Luft Zutritt zum Ventil *V* habe. — Letzteres erfolgt von selbst, wenn die Verbindungsschläuche nicht luftdicht

schliessen; noch sicherer ist es, die ineinander geschliffenen Stücke über V zu durchbohren (wie dies in Fig. 12 Taf. III angedeutet ist) und im Bedarfsfalle die correspondirenden Oeffnungen übereinander zu drehen.

Will man dann Luft in die ausser Thätigkeit gesetzte Pumpe treten lassen, so ist es rathsam, dies zu thun, nachdem man das Quecksilber unter das mit c bezeichnete Niveau hat sinken lassen. Man entfernt etwa aus dem Trichter bei V_1 das Quecksilber und lockert die Verbindung vorsichtig.

Ein interessanter Theil dieser Luftpumpe ist das blos aus Quecksilber bestehende Ventil, welches sich über der im Durchmesser 3 mm weiten Oeffnung bei J selbst bildet (Fig. 12 und Fig. 15 Taf. III). — Durch dasselbe ist in der Kugel B ein vollständiges Vacuum selbst für den Fall gesichert, dass am Ventil V ein kleines Luftbläschen haften bliebe.

Eine wesentliche Bedingung der tadellosen Wirksamkeit der Luftpumpe ist, dass die Ventile (V_1, V und v) quecksilberdicht schliessen. Um dies mit den hiebei verwendeten Ventilen aus Spiegelglas zu erreichen, müssen die Enden der betreffenden Glasröhren eben abgeschliffen sein. Dies erreicht man leicht und sicher mittelst des in Figur 16 Taf. III dargestellten, dem Centrumbohrer ähnlichen Apparates, der die Schleifplatte dreht und dieselbe nur in einem Punkte, der sich unter der Mitte des abzuschleifenden Röhrenendes befindet, unterstützt. — In Fig. 16 Taf. III ist R das abzuschleifende Röhrenende, S der als Schleifplatte benutzte Spiegelglasstreifen, welcher entweder mit befeuchtetem feinem Smirgel, oder aber mit einer dünngeschliffenen Platte eines harten Schleifsteines versehen ist; T endlich ist der Arm, welcher den Spiegelglasstreifen dreht. Wurde das Ende der Röhre vorher mit freier Hand annähernd eben geschliffen oder gefeilt, so genügen einige Minuten, die Röhre fertig zu schleifen. Die Führung der Ventile, die die so abgeschliffenen Röhrenenden abschliessen, ist nur dann eine sichere, wenn der Theil der Röhre unmittelbar unter der Schliffstelle, wo sich das Ventil bewegt,

cylindrisch ist, nicht aber ausgebaucht, wie solche Glasverbindungen gewöhnlich hergestellt werden.

Endlich müssen noch die ineinander geschliffenen Verbindungstheile erwähnt werden, die, ohne gefettet zu sein, luftdicht schliessen. Fig. 17 Taf. III zeigt, dass der untere der ineinander geschliffenen Theile am oberen Ende über der Schliffstelle noch eine trichterförmige Erweiterung besitzt, in welche ein wenig Quecksilber gebracht wird. Ein Quecksilberring, der 3 bis 4 mm des blanken Glases über der Schliffstelle bedeckt, sichert einen vollkommen hermetischen Verschluss.

Bei den vielen mit dieser Quecksilberluftpumpe bisher gemachten Versuchen, bei tagelangem unausgesetzten Gebrauch, hat dieselbe allen meinen Erwartungen vollkommen entsprochen. — Störungen traten nur ein, wenn das Quecksilber angreifende Gase, z. B. Chlor, Ozon, Phosphorverbindungen gepumpt wurden, wobei das Quecksilber, da das Ventil verunreinigt wurde, in die Trockenröhre gelangte. Doch kann auch diesem vorgebeugt werden, wenn man das ausgepumpte Gas über Quecksilber leitet, ehe es in die Luftpumpe selbst gelangt; oder man kann, um ganz sicher zu sein, bei V_1 eine aufsteigende Röhre von genügender Länge, wie sie in Fig. 12 *a* Taf. III dargestellt ist, anbringen.

Es muss noch erwähnt werden, dass Luftpumpen ähnlicher Construction, die aber nicht automatisch arbeiten, schon wiederholt veröffentlicht wurden. Namentlich publicirte Neesen eine ähnliche[1]), bei der jedoch das Heben des Quecksilbers durch eine Druckpumpe und nur das Sinken desselben durch Saugen bewerkstelligt wird. Ausserdem ist an Stelle des Quecksilberventils *J* ein allem Anschein nach viel schwereres, unter dem Druck einer beträchtlichen Quecksilbersäule stehendes Ventil angebracht, was nur mit Beeinträchtigung der Verdünnungsgrenze möglich ist. — Derselbe Unterschied ist auch zwischen den oberen Ventilen (*V*); während nämlich bei Neesen's Luftpumpe ein den

1) Neesen, Wied. Ann. 3. p. 608. 1878.

atmosphärischen übersteigender Druck nöthig ist, um das Ventil zu heben, ist hier der äussere Druck bei weitem kleiner, er entspricht dem Minimum des Druckes, der mit der Hülfspumpe erreicht werden kann. — Das Ventil *V* verursacht anfangs gar keinen Widerstand, da es, durch den darunter befindlichen Quecksilberring gehoben, die in Fig. 18 Taf. III dargestellte Lage einnimmt. Erst später muss das Gewicht des Glasplättchens überwunden werden, wenn das Gas bereits über die Oeffnung gelangt ist, von wo das entstandene Gasbläschen durch den sich alsbald entwickelnden Quecksilberstrom weggefegt wird.

Nachdem constatirt ist, dass der Vorzug einer Quecksilberluftpumpe hauptsächlich darin besteht, dass mittelst derselben ein sehr vollkommenes Vacuum hergestellt werden kann, halte ich den Unterschied zwischen diesen beiden Luftpumpen, trotz der äusseren Aehnlichkeit, für wesentlich.

Der mittelst dieser Quecksilberluftpumpe erreichbare geringste Druck wurde nicht gemessen, weil die gebräuchliche Methode nicht zuverlässig zu sein scheint, doch ist der Grad der Verdünnung daraus zu beurtheilen, dass, als Geissler'sche Röhren evacuirt wurden, selbst das Spectrum des Wasserstoffs vollständig verschwand, und dass schliesslich immer die charakteristischen Linien des Quecksilbers, wenngleich nur schwach, zum Vorschein kamen. Die Röhre leuchtete in diesem Falle auch in ihrem engsten Theile (0,5 mm im Durchmesser) nur wenig, obgleich ein Ruhmkorff'scher Inductor grösster Qualität mit vier dazu gehörigen Elementen zur Herstellung des Stromes benutzt wurde.

Wurde die Geissler'sche Röhre inzwischen auch erwärmt, so hörten die Entladungen schliesslich ganz auf, erfolgten aber durch die Luft als 10 bis 15 cm lange Funken.

Budapest, den 15. April 1881.

IX. *Die Theorie des Sättigungsgesetzes; von Max Planck.*

Seitdem die experimentellen Untersuchungen der neueren Zeit es ermöglicht haben, die allgemeine Zustandsgleichung eines in homogenem Zustand befindlichen Gases mit brauchbarer Genauigkeit auch auf den flüssigen Zustand zu erstrecken, ist man auf diese Weise zu einer bestimmten Anschauung der Art des Ueberganges eines Stoffes in homogener Form aus dem dampfförmigen in den flüssigen Zustand gelangt.

Wird nämlich das System der Isothermen auch auf den flüssigen Zustand ausgedehnt, so zeigt sich, dass nur für die oberhalb der kritischen Temperatur gelegenen Temperaturen der Druck mit wachsendem Volumen stets abnimmt, während dagegen für alle tieferen Temperaturen jede Isotherme ein Minimum und ein Maximum des Druckes enthält, zwischen denen der Druck zugleich mit dem Volumen wächst. Eine solche Isotherme wird von gewissen, zur Abscissenaxe (auf der die Volumina gemessen werden) parallelen Geraden in drei reellen Punkten geschnitten, von denen die beiden äusseren dem flüssigen und dem dampfförmigen Zustand, der innere einem labilen Zwischenzustand angehört.

Dieser Umstand kann dazu benutzt werden, um, wenn die allgemeine Zustandsgleichung bekannt ist, sämmtliche Bestimmungsstücke des kritischen Zustandes (Temperatur, Druck, Volumen) zu berechnen, indem man diejenige Isotherme bestimmt, welche einen Wendepunkt enthält, für welche also Maximum und Minimum des Druckes zusammenfallen, während dieselben für tiefere Temperaturen verschieden, für höhere aber imaginär sind. Der Wendepunkt entspricht dann dem kritischen Zustand.

So hat zuerst van der Waals[1]), dann in der jüngsten

1) v. d. Waals, Over de continuiteit van den gas- en vloeistoftoestand. Leiden 1873. Sijthoff.

Zeit F. Roth[1]) u. A. für eine Reihe von Dämpfen die Bestimmungsstücke des kritischen Zustandes aus der allgemeinen Zustandsgleichung abgeleitet.

Es lässt aber, wie sogleich gezeigt werden soll, die auf empirischem Wege gefundene Zustandsgleichung eine weit allgemeinere Verwerthung zu, als die eben genannte, indem nämlich aus ihr das ganze Sättigungsgesetz in seiner gesammten Ausdehnung, d. h. die Beziehungen zwischen Temperatur, Druck und Volumina des gesättigten Dampfes und der berührenden (gesättigten) Flüssigkeit mit theoretischer Genauigkeit sich allgemein ableiten lassen.

Es entspricht bekanntlich jeder Temperatur, also jeder Isotherme, ein bestimmter Werth des Druckes, welcher dem bei dieser Temperatur gesättigten Dampf (und der gesättigten Flüssigkeit) angehört. Dieser Druck wird dargestellt durch eine gewisse zur Abscissenaxe Parallele, welche die Isotherme in drei Punkten schneidet, und deren Lage durch die Gestalt der Isotherme vollständig bestimmt ist.

Das Gesetz dieser Lage hat van der Waals, wie er l. c. ausdrücklich bemerkt, vergeblich experimentell zu bestimmen gesucht, (auch die neuerdings von ihm beobachteten Gesetzmässigkeiten haben vorläufig nur eine approximative Geltung) und ebensowenig ist dies den früheren theoretischen Untersuchungen von J. Thomson und Maxwell geglückt. Erst Clausius[2]) hat neuerdings diese Frage wieder theoretisch untersucht und ist dabei wesentlich zu dem nämlichen Resultate gelangt, wie ich in einer fast ganz gleichzeitig erschienenen Abhandlung.[3]) Indess beschränkt sich Clausius auf eine mehrfache Darstellung in Worten.

In der Fassung, die mir die anschaulichste zu sein scheint, lautet das besagte Gesetz folgendermassen: In jeder Isotherme ist die (zur Abscissenaxe parallele) Gerade, welche den Druck des gesättigten Dampfes darstellt, so gelegen,

---

1) F. Roth, Wied. Ann. **11.** p. 1 ff. 1880.

2) R. Clausius, Wied. Ann. **9.** p. 356 ff. 1880.

3) M. Planck, Gleichgewichtszustände isotroper Körper. München 1880. Th. Ackermann.

dass die beiden von ihr und der Isotherme abgegrenzten Flächenräume einander gleich sind.

Die Veranschaulichung dieses Satzes auf graphischem Wege ist überaus einfach. Man sieht ferner unmittelbar, dass hierdurch auch die Volumina des gesättigten Dampfes und der gesättigten Flüssigkeit bestimmt sind.

Die Richtigkeit dieses Gesetzes steht ausser allem Zweifel, da es sich unmittelbar aus dem zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie (Satz von der Vermehrung der Entropie) herleitet. Es gilt übrigens nicht nur für das stabile Gleichgewicht bei der Berührung von Dampf und Flüssigkeit, sondern regelt überhaupt ganz im allgemeinen das stabile Gleichgewicht eines Körpers, der sich in zwei oder drei Aggregatzuständen nebeneinander befindet.

Es soll nun zunächst auch der mathematische Ausdruck des Gesetzes kurz angeführt werden. Wenn P den Druck einer homogenen Dampf- oder Flüssigkeitsmasse bezeichnet, so ist P eine bestimmte stetige und eindeutige Function der absoluten Temperatur T und des Volumens der Masseneinheit: v (specifisches Volumen), als welche P durch die allgemeine Zustandsgleichung dargestellt wird.

Dieses vorausgesetzt, ist das Gesetz der Sättigung in folgenden beiden Gleichungen enthalten, wobei v_1 und v_2 die specifischen Volumina des gesättigten Dampfes und der gesättigten Flüssigkeit darstellen, während T als gemeinsame Temperatur gedacht wird:

$$P_1 = P_2. \tag{1}$$

$$\int_{v_2}^{v_1} P\,\partial v = P_1 (v_1 - v_2). \tag{2}$$

Hierbei sind P_1 und P_2 die den Werthepaaren $(T v_1)$ und $(T v_2)$ entsprechenden Functionswerthe von P. Das Integral in der zweiten Gleichung ist partiell nach v zu nehmen (bei constantem T). (Die Ableitung dieser Gleichungen findet sich in meiner Abhandlung p. 39 ff.).

Wenn also P allgemein als Function von T und v bekannt ist, lassen sich mittelst dieser beiden Gleichungen

die beiden Grössen v_1 und v_2 (also auch der Druck $P_1 = P_2$) als bestimmte Functionen von T allein berechnen, wodurch dann das Gesetz der Sättigung gegeben ist.

Die Bedingungen des kritischen Zustandes ergeben sich einfach dadurch, dass man v_1 mit v_2 zusammenfallen lässt, woraus die beiden Gleichungen:

$$\frac{\partial P}{\partial v} = 0, \tag{3}$$

und:

$$\frac{\partial^2 P}{\partial v^2} = 0 \tag{4}$$

zur Bestimmung von T, v und P im kritischen Zustande hervorgehen.

Hiervon soll nun eine Anwendung auf Kohlensäure gemacht werden, indem aus der hinlänglich zuverlässigen Zustandsgleichung derselben das gesammte Sättigungsgesetz abgeleitet wird. Hierbei scheint mir die von Clausius[1]) aufgestellte Zustandsgleichung den Vorzug vor der bekannten van der Waals'schen aus dem Grunde zu verdienen, weil sie sich den neueren Andrews'schen Beobachtungen weit besser anschliesst. Die Clausius'sche Zustandsgleichung für Kohlensäure lautet:

$$P = R \cdot \frac{T}{v - \alpha} - \frac{c}{T(v + \beta)^2}, \tag{5}$$

wobei:

$$\begin{cases} R = 0{,}003\,688, \\ c = 2{,}0935, \\ \alpha = 0{,}000\,843, \\ \beta = 0{,}000\,977. \end{cases} \tag{6}$$

Hierbei ist P in Atmosphären ausgedrückt, und v ist für $P = 1$ und $T = 273$ gleich der Einheit angenommen.

Durch Substitution dieses Werthes von P in (1) erhält man:

$$P_1 = \frac{RT}{v_1 - \alpha} - \frac{c}{T(v_1 + \beta)^2} = \frac{RT}{v_2 - \alpha} - \frac{c}{T(v_2 + \beta)^2} = P_2,$$

oder symmetrischer, wenn wir zugleich den Druck des gesättigten Dampfes: $P_1 = P_2$ ein für alle mal mit P bezeichnen:

1) l. c. p. 348.

$$(7)\qquad \begin{cases} P = \dfrac{c\,.\,[(v_1-\alpha)(v_2-\alpha)-(\alpha+\beta)^2]}{T(v_1+\beta)^2(v_2+\beta)^2} \\ \quad = \dfrac{RT\,.\,[(v_1-\alpha)(v_2-\alpha)-(\alpha+\beta)^2]}{(v_1-\alpha)(v_2-\alpha)\,.\,(v_1+v_2+2\beta)} \end{cases}$$

Hieraus eine Relation zwischen T, v_1 und v_2:

$$(8)\qquad T^2 = \frac{c\,(v_1-\alpha)(v_2-\alpha)(v_1+v_2+2\beta)}{R\,.\,(v_1+\beta)^2\,.\,(v_2+\beta)^2}.$$

Ferner erhält man aus (2) mit Benutzung von (5):

$$RT.\log\frac{v_1-\alpha}{v_2-\alpha} - \frac{c\,(v_1-v_2)}{T(v_1+\beta)(v_2+\beta)} = P(v_1-v_2),$$

und wenn man mittelst (7) und (8) P und T eliminirt:

$$(9)\qquad \log\frac{v_1-\alpha}{v_2-\alpha} = \frac{(v_1-v_2)\,.\,[2(v_1v_2-\alpha\beta)+(v_1+v_2)(\beta-\alpha)]}{(v_1-\alpha)(v_2-\alpha)\,.\,(v_1+v_2+2\beta)}.$$

Dies sind im ganzen drei voneinander unabhängige Gleichungen zwischen den vier Variabeln T, P, v_1 und v_2, sodass diese dadurch als Functionen einer unabhängigen Variabeln erscheinen und als solche berechnet werden können.

Die unabhängige Variable kann T oder jede andere der betrachteten Grössen sein, sie kann aber auch beliebig anders gewählt werden, je nachdem es die Zweckmässigkeit erfordert.

Nun sieht man unmittelbar, dass es für die Rechnung unbequem wäre, wenn man etwa T zur unabhängigen Variablen wählen würde, weil die Berechnung der Werthe von v_1 und v_2 aus den Gleichungen (8) und (9) auf die Lösung einer transcendenten Gleichung zurückführt. Es soll daher die unabhängige Variable anders, und zwar in der Weise gewählt werden, dass sämmtliche in Betracht kommende Grössen sich bequem durch sie ausdrücken lassen. Dies erreichen wir durch Einführung der beiden neuen Variablen r und φ, die in folgender Weise definirt sind:

$$(10)\qquad v_1 - \alpha = r\cos^2\frac{\varphi}{2}$$

$$(11)\qquad v_2 - \alpha = r\sin^2\frac{\varphi}{2}.$$

Digitized by Google

Durch v_1 und v_2 sind r und φ bestimmt, und zwar in reeller Weise, da, wie aus der Zustandsgleichung (5) hervorgeht, v niemals kleiner als α werden kann, indem sonst P den Werth ∞ passiren müsste.

Wenn wir nun den Winkel φ als unabhängige Variable ansehen, lassen sich sämmtliche in den Gleichungen vorkommende Variable als Functionen von φ bequem darstellen.

So hat man zunächst durch Einsetzung der Werthe von v_1 und v_2 aus (10) und (11) in (9) folgenden Ausdruck für r:

$$r = \frac{2(\alpha+\beta)}{\sin^2\varphi} \cdot \frac{\cos\varphi - \sin^2\varphi \,.\, \log\operatorname{ctg}\frac{\varphi}{2}}{\log\operatorname{ctg}\frac{\varphi}{2} - \cos\varphi}. \tag{12}$$

Hierdurch sind nun auch v_1 und v_2 mittelst (10) und (11) als Functionen von φ ausgedrückt, ebenso T durch (8) und endlich P durch (7).

Der gesammte Bereich des Sättigungsgesetzes wird durchlaufen, wenn man den Winkel φ von 0^0 bis 90^0 wachsen lässt, und v_1 auf den dampfförmigen, v_2 auf den flüssigen Zustand bezieht. Denn für $\varphi = 0$ wird $r = \infty$, $v_1 = \infty$, $v_2 = \alpha$, $T = 0$, $P = 0$. Dies sind die Bedingungen des gesättigten Zustandes für die absolute Temperatur 0. Lässt man nun φ wachsen, so wachsen T, P und v_2, während r und v_1 beständig abnehmen; d. h. mit steigender Temperatur nimmt der Druck des gesättigten Dampfes zu, während die specifischen Volumina des dampfförmigen und des flüssigen Zustandes sich gegenseitig nähern. Endlich für $\varphi = 90^0$ wird

$$r = 4(\alpha+\beta) \qquad v_1 = v_2 = 3\alpha + 2\beta$$

$$T^2 = \frac{8c}{27R(\alpha+\beta)} \qquad P^2 = \frac{cR}{216(\alpha+\beta)^3}.$$

wodurch der kritische Zustand bestimmt ist. Diese Werthe ergeben sich übrigens auch unmittelbar aus (5), indem man die Wurzeln der Gleichungen (3) und (4) bestimmt.

Würde man φ noch weiter wachsen lassen, so würde nichts wesentlich Neues erhalten werden: v_1 und v_2 würden ineinander übergehen, die Temperatur und der Druck würden wieder abnehmen u. s. w. Es ist also in der That ein reelles

Werthensystem der betrachteten Grössen nur möglich für Temperaturen und Drucke, die unterhalb des kritischen Punktes gelegen sind.

Ich habe die Rechnung für einige Werthe der unabhängigen Variablen φ ausgeführt, indem ich die von Clausius für Kohlensäure angegebenen Werthe der Constanten R, c, α, β, wie sie hier unter (6) mitgetheilt sind, zu Grunde legte, und theile die Resultate in der nachfolgenden Tabelle mit.

Die specifischen Volumina v_1 und v_2 habe ich dabei in absolutes Maass, d. h. bezogen auf Centimeter und Gramm, umgerechnet, indem ich alle in der oben angegebenen Einheit erhaltenen specifischen Volumina noch mit 505,7, dem Volumen in Cubikcentimetern eines Grammes Kohlensäure bei 0° C. und 1 Atmosphäre Druck, multiplicirte.

Die letzte Columne endlich enthält die den jeweiligen Temperaturen entsprechenden Verdampfungswärmen (unter dem constanten Druck des bei der betreffenden Temperatur gesättigten Dampfes). Die Verdampfungswärme der Masseneinheit: λ berechnet sich bekanntlich aus der Gleichung:

$$\lambda = T \cdot \frac{dP}{dT} \cdot (v_1 - v_2)$$

wobei P der Druck des gesättigten Dampfes, als Function der Temperatur allein zu denken ist. Bequemer für unseren Zweck ist jedoch folgende Fassung[1]) der Formel, die sich mit Hülfe von (2) ergibt:

$$\lambda = T \cdot \int_{v_2}^{v_1} \frac{\partial P}{\partial T} \partial v. \tag{13}$$

Hierbei bedeutet $\partial P / \partial T$ den partiellen Differentialquotienten von P nach T (bei constantem v), während die Integration partiell nach v (bei constantem T) auszuführen ist.

Da nun nach (5):

$$\frac{\partial P}{\partial T} = \frac{R}{v - \alpha} + \frac{c}{T^2 (v + \beta)^2},$$

so erhalten wir aus (13):

$$\lambda = RT \cdot \log \frac{v_1 - \alpha}{v_2 - \alpha} + \frac{c \cdot (v_1 - v_2)}{T (v_1 + \beta)(v_2 + \beta)}.$$

1) p. 48 meiner Abhandlung.

Um schliesslich noch die Werthe der Verdampfungswärme λ auf Kilogramme und Calorien zu reduciren, sind die aus der letzten Gleichung hervorgehenden Werthe von λ noch mit 12,32 multiplicirt worden, welche Zahl sich durch Reduction der Maasse auf Meter und Kilogramme, dann durch Division mit dem mechanischen Wärmeäquivalent ergibt.

Gesetz des Verhaltens gesättigter Kohlensäure, abgeleitet aus der allgemeinen Zustandsgleichung.

φ unabhängige Variable in Winkelgraden	t Temperatur in gewöhnl. Celsius-Graden	P Druck des gesättigten Dampfes in Atmosphären	v_1 Volumen eines Gramms ges. Dampfes in Cubikcentim.	v_2 Volumen eines Gramms ges. Flüssigkeit in Cubikcentim.	λ Verdampfungswärme ein. Kg. in Calorien
0°	−273	0	∞	0,426	∞
5°	− 55,5	3,5	111	0,636	114
10°	− 33,6	10,3	38,5	0,718	96,6
15°	− 19,2	18,1	21,6	0,792	84,4
20°	− 8,8	25,9	14,6	0,866	74,7
25°	− 0,7	33,4	10,9	0,939	66,5
30°	+ 5,8	40,4	8,60	1,01	59,3
35°	10,9	46,7	7,10	1,09	52,8
40°	15,2	52,3	6,03	1,17	46,8
45°	18,8	57,3	5,23	1,25	41,2
50°	21,7	61,6	4,61	1,34	36,0
55°	24,0	65,4	4,12	1,43	31,0
60°	26,0	68,5	3,71	1,52	26,2
65°	27,6	71,2	3,38	1,62	21,6
70°	28,9	73,3	3,09	1,73	17,1
75°	29,8	74,9	2,84	1,85	12,8
80°	30,5	76,1	2,63	1,98	8,5
85°	30,9	76,8	2,44	2,11	4,2
90°	31,0	77,0	2,27	2,27	0

Die letzte Horizontalreihe enthält die Bestimmungsstücke des kritischen Zustandes.

Ungenauigkeiten in den angeführten Werthensystemen sind selbstverständlich auf Rechnung der benutzten Zustandsgleichung (5) zu setzen und müssen schon deshalb erwartet werden, weil die letztere zunächst nur für den dampfförmigen Zustand berechnet ist. Indess findet immerhin eine bemerkenswerthe Annäherung an die experimentellen Resultate

statt, so weit dieselben reichen. So findet z. B. Andrews[1]) bei seinen neuesten Untersuchungen folgende Zahlen, die sich so gut, wie man nur erwarten kann, denen der obigen Tabelle anschliessen.

t Temperatur in gewöhnlichen Celsius-Graden	*P* Druck des gesättigten Dampfes in Atmosphären	*t* Temperatur in gewöhnlichen Celsius-Graden	*P* Druck des gesättigten Dampfes in Atmosphären
0	35,04	22,22	61,13
5,45	40,44	25,39	65,78
11,45	47,04	28,30	70,39
16,92	53,77		

X. *Die sogenannte selbsterregende Influenzmaschine; von P. Riess.*

Diese Maschine, wie sie vom Mechaniker Hrn. Voss in Berlin gefertigt wird, ist eine Holtz'sche Electrophormaschine mit vier Kämmen, an der die Cartonspitzen fehlen und durch einen Duplicator mit Metallberührung ersetzt sind. Da dieser Duplicator eine unvergleichlich kleinere Electricitätsmenge verlangt, als die Cartonspitzen, um in Wirksamkeit zu treten, daher Tage und Wochen lang ohne neue Erregung wirkt, so ist die Fabel entstanden, dass die Maschine sich selbst errege. Dieser Irrthum ist nicht neu. Auch Nicholson hat 1788 seinen Duplicator für selbsterregend gehalten. Die Maschine liefert in der Zeiteinheit eine viel geringere Electricitätsmenge als eine Electrophormaschine mit drei Kämmen von gleichen Dimensionen, und ist dem Polwechsel sehr ausgesetzt. Bei mässigen Ladungen einer Batterie indessen oder einer Funkenlänge zwischen den Electroden, die einen Zoll nicht übersteigt, ist der Polwechsel seltener zu fürchten. Der Polwechsel tritt sicher ein, wenn man Funken einige Zeit zwischen den Electroden übergehn lässt und diese dann bei fortgesetzter

1) T. Andrews, Proc. Roy. Soc. **24**, p. 455. 1876.

Drehung der Maschine zur Berührung bringt, was auch bei einer Holtz'schen Maschine geschieht, deren rotirende Scheibe schlecht isolirt.[1])

Die sogenannte selbsterregende Maschine (die Duplicatormaschine) kann zu dem Zwecke empfohlen werden, bei sehr ungünstiger Luftbeschaffenheit electrische Funken einige Stunden lang zu beobachten.

XI. *Zu K. Strecker's Abhandlung: Ueber die specifische Wärme des Chlors etc.*[2]) *von Ludwig Boltzmann in Graz.*

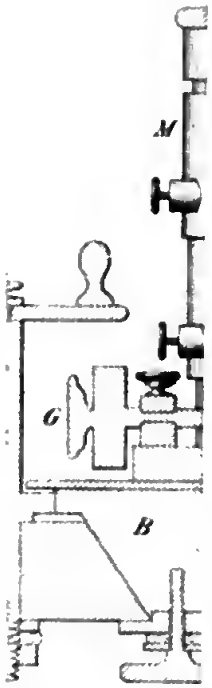
Auf die Bemerkung des Hrn. Strecker, dass durch seine schönen und für die Theorie überaus wichtigen Versuche über das Verhältniss der specifischen Wärmen in Cl, Br und J meine Annahme über die Art der Beweglichkeit der Gasmolecüle[3]) widerlegt würde, will ich hier nur erinnern, dass schon wegen der Gasspectra die Atome, z. B. die Hg-Dampfatome, keine wirklichen materiellen Punkte sein können, sondern noch weiter zusammengesetzt sein müssen. Nach meiner Annahme ist aber der Zusammenhang ihrer Theile so innig, dass sie sich (natürlich nur angenähert) wie starre Körper verhalten. Hiernach könnte ganz gut schon das Atom von Cl, Br oder J ein von einer Kugel verschiedener Rotationskörper, und deren Molecül kein Rotationskörper sein, woraus für diese Gase das Verhältniss der specifischen Wärme zu 1,3333 .. folgen würde, was mit Strecker's Versuchen ziemlich gut stimmt. Uebrigens ist selbstverständlich meine Annahme eine vorläufige, noch wenig begründete, lediglich in Ermangelung einer besseren aufgestellte Hypothese.

1) Riess, Abhdl. 2. p. 56.

2) Strecker, Wied. Ann. **13.** p. 20. 1881.

3) Boltzmann, Wien. Ber. **74.** p. 553. 1876; Pogg. Ann. **160.** p. 175. 1877.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.



Schuller

1881. ANNALEN № 8.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
NEUE FOLGE. BAND XIII.

I. *Experimentelle Untersuchung der Töne, welche beim Durchströmen von Gasen durch Spalten entstehen; von W. Kohlrausch.*

Die Bewegung von Gasen an den Oberflächen sie begrenzender Körper sowie beim Austritt aus engen Oeffnungen oder Röhren scheint in verschiedener Weise erfolgen zu können. Beim Ausströmen aus engen Oeffnungen in dünner Wand, wo die Reibung bekanntlich keine wesentliche Rolle spielt, sowie bei dem andererseits durch die Reibung sehr verzögerten Durchströmen enger Röhren ist jedenfalls die Bewegungsgeschwindigkeit im wesentlichen gleichförmig. Für diese beiden Fälle hat auch die Theorie die Thatsachen hinreichend erklärt. Beim raschen Ausströmen der Gase aus Oeffnungen und Spalten in dickeren Wänden sowie durch weitere Röhren zeigen dagegen die auftretenden Geräusche und Töne, — wir erinnern an das Heulen des Windes in Thürspalten u. dergl. — dass der Austritt mit periodisch sich ändernder Geschwindigkeit erfolgt. Dasselbe gilt für rasche Bewegung dünner fester Körper in ruhender Luft.

An einer umfassenden Erklärung dieser Vorgänge fehlt es bisher gänzlich, auch experimentell ist der Gegenstand erst in neuerer Zeit, und zwar in der letzterwähnten Richtung von Strouhal[1]) eingehender untersucht. Aus früheren Jahren liegen Beobachtungen von Sondhauss[2]) über Töne vor, die entstehen, wenn man Wasser aus einer langen weiten Glasröhre durch die kreisrunde Oeffnung einer dicken unten angekitteten Metallplatte ausströmen lässt. Während die

1) Strouhal, Wied. Ann. **5.** p. 216. 1878.
2) Sondhauss, Pogg. Ann. **124.** p. 1 u. 235. 1865.

Wassersäule im Rohr sinkt, entstehen abwechselnd hohe und tiefe sehr reine Töne, die sich, wenn man die Höhe der Wassersäule constant hält, auch einzeln längere Zeit erhalten lassen, wie ich mich durch Wiederholung der Sondhauss'schen Versuche überzeugte. Es sind dies ohne Zweifel Eigentöne der Wassersäule, die aber höchstwahrscheinlich ähnlich den bei Strouhal durch Reibungstöne angeregten Eigentönen der Drähte, ihre Entstehung den Reibungstönen an der Ausflussstelle verdanken. Eine Arbeit von A. Masson[1]) behandelt Töne, die beim Austritt von Luft aus engen kreisförmigen Oeffnungen in mehr als 2 mm dicken Platten entstehen. Masson findet die Schwingungszahl dieser Töne proportional der Ausströmungsgeschwindigkeit. Wenn nicht gleichen, so doch verwandten Ursprungs sind Töne, die ebenfalls Sondhauss[2]) beobachtete, wenn er einen starken Luftstrom gegen Flächen fester Körper stossen liess; auch er fand die Tonhöhe der Ausströmungsgeschwindigkeit direct, dem Abstand der Flächen von der Ausströmungsöffnung umgekehrt proportional. Ich konnte, indem ich etwa den Finger vor den aus einem Spalt kommenden Luftstrom hielt, diese Töne neben den später zu behandelnden Spalttönen deutlich wahrnehmen. W. Thomson und J. P. Joule[3]) constatirten gelegentlich ähnlicher Versuche zu anderen Zwecken neben dem Auftreten sehr hoher Töne bedeutende Erwärmung der in den austretenden Luftstrom gehaltenen Körper. Auf die erwähnte Arbeit von Strouhal kommen wir später zurück.

Inwiefern für die musikalische Technik eine eingehende Untersuchung der Reibungstöne der Gase wichtig werden kann, zeigen die Vorgänge beim Anblasen der Orgelpfeifen am schlagendsten. Die Orgelbauer wissen sehr wohl, dass allein die passende Wahl der Breite und Tiefe des Kernspaltes, sowie der Breite der Labiumkante ein gutes und sicheres Ansprechen der Pfeife gewährleistet. In England hat man überdies neuerdings den Versuch gemacht, die Saiten eines dem

1) Masson, Compt. rend. **36.** p. 257 u. 1004. 1853.
2) Sondhauss, Pogg. Ann. **91.** p. 126 u. 214. 1854.
3) Thomson u. Joule, Phil. Trans. **143.** p. 361. 1853.

Clavier ähnlichen Instrumentes mit Luftströmen, statt wie bei den Streichinstrumenten mit dem Bogen anzustreichen.

Um der Theorie der soeben besprochenen Vorgänge, sowie der Technik auf diesem Gebiet neue Anhaltspunkte zu liefern, soll ein möglichst einfacher Fall der beim Ausströmen von Gasen entstehenden Töne im Folgenden einer eingehenden experimentellen Untersuchung unterworfen werden. Wir wählen als Ausströmungsöffnungen Spalte und nennen ohne vorläufige Bezugnahme auf ihren Ursprung die Töne Spalttöne. Nach verschiedenen Versuchen, diese Töne mit Spalten in grösseren Dimensionen, ähnlich denen der sie so häufig erzeugenden Thürspalten, zu erhalten — Versuchen, die wohl daran scheiterten, dass bei der grossen Ausflussöffnung nicht der nöthige Druck unter dem Spalt hervorgebracht werden konnte —, bekam ich sie schliesslich bei kleinen, durch Messingplatten gebildeten Spalten.

Der Beobachtungsapparat.

In der Folge soll unter Spaltdicke die Dicke der den Spalt bildenden zwei Messingplatten unter Spaltbreite ihr Abstand von einander verstanden werden. An den Beobachtungsapparat waren folgende Anforderungen zu stellen. Die Spaltbreite und Spaltdicke musste beliebig und leicht geändert und genau gemessen werden können. Eine grössere Gasmenge musste mit constantem und messbarem Druck durch den Spalt getrieben und ihre Ausströmungsgeschwindigkeit bestimmt werden können. Die Dichtigkeit des zum Versuch verwendeten Gases war zu messen und schliesslich die Höhe des beim Ausströmen entstehenden Tones zu bestimmen.

Die Spaltconstruction war folgende (Tafel IV, Fig. 1). Auf den Messingcylinder *a* ist eine Messingplatte *b* geschraubt und mit Leder gedichtet, die bei *c* eine 9 mm breite und ca. 50 mm lange Oeffnung hat. Ueber dieser Oeffnung bilden zwei Messingplatten *pp'* den Spalt. Die Trommel des Spaltes von einem Vierordt'schen [1]) Apparat für photometrische Untersuchungen mit der einen Spaltplatte ist auf der Platte *b*

1) Vierordt, Anwendung des Spectralapparates zur Photometrie etc. Tübingen 1873.

befestigt und mit der Armirung *d d d* verschraubt, deren untere Fläche auf der Platte *b* beim Drehen der Trommel gleitet. An der vorderen senkrechten Fläche der Armirung liegt die eine Längsseite der Spaltwange *p*. Nahe dieser Längsseite ist *p* zweimal durchbohrt. Eine starke Feder *e*, die durch Anziehen der Schrauben *f* gespannt wird, greift mit zwei Stiften *g* und *g'* in die Löcher der Spaltwange ein und drückt diese stets gegen die Armirung *d*. Es ist also diese Spaltwange durch die Trommel und deren Schraube verstellbar. Die zweite Spaltwange *p'* liegt ohne seitliche Führung auf *b*, und die parallele Stellung der den Spalt bildenden Kanten von *p* und *p'* wird dadurch erreicht, dass man *p* und *p'* zugleich mit der Trommel eine Strecke auf der Unterlage vorwärts schiebt; die Federn *hh* und *ii*, erstere mit der Armirung fest verbunden, drücken die Spaltwangen auf die Platte *b*. Um luftdichten Schluss zwischen der letzteren und der Spaltwange zu erhalten, bringt man etwas weiches Fett zwischen die mit feinstem Smirgel abgeschliffenen Flächen derselben. Bei dieser Einrichtung lassen sich zugleich durch Einsetzen von Platten verschiedener Stärke die Spaltdicken sehr leicht und einfach wechseln. Alle Spalte waren gerade, d. h. Spaltdicke und Spaltbreite bildeten stets ein Rechteck.

Als Ansammlungsapparat für das zu den Versuchen zu verwendende Gas diente ein ca. 90 Liter haltendes Glockengasometer *a* (Taf. IV, Fig. 2) mit zwei Hähnen *b* und *c* durch deren ersteren die getrocknete Luft oder andere Gase einströmten. Von ihm aus ging zugleich ein Schlauch zum Manometer *d*, das der Empfindlichkeit halber mit Petroleum gefüllt war. Nach Absperrung des Zuleitungsschlauches gab also dieses Manometer den Ueberdruck des Gases im Gasometer an. Durch den zweiten Hahn *c* und einen Schlauch von ca. 1,4 qcm innerem Querschnitt strömte die Luft in ein Glasgefäss *e*, auf welchem die Spaltvorrichtung luftdicht befestigt war. In das Glasgefäss ragt das offene Ende *f* eines mit einem zweiten Petroleummanometer *g* in Verbindung stehenden Glasrohres. Dieses Manometer misst also den Ueberdruck des Gases unter dem Spalt. Eine Annäherung

oder Entfernung der Rohröffnung von dem Spalt zeigte sich ohne Einfluss auf die Angaben des Manometers. Das Gasometer wurde, um beliebige Drucke zu erzielen, einfach mit Gewichten belastet. Den zunehmenden Auftrieb des Gasometers beim Einsinken in die Sperrflüssigkeit äquilibrirte eine gleichzeitig abrollende Kette, sodass während der ganzen Dauer des Ausströmens der Druck so gut wie constant blieb.

Die Ausströmungsgeschwindigkeit musste aus dem in der Zeiteinheit ausströmenden Volumen und dem Querschnitt der Ausströmungsöffnung bestimmt werden, das Volumen aus Querschnitt und Senkung des Gasometers. Um letztere zu messen, war auf der Decke der Glocke ein Glasstab q befestigt, der von 5 zu 5 cm leicht sichtbare Marken trug. Zwei weitere feste Marken auf dem Gestell des Gasometers und an der Wand legten eine horizontale Visirlinie fest, und es wurden die Zeiten beobachtet, zu denen die Marken am Glasrohr die Visirlinie passirten. Ein zweiter Schlauch führte von dem Hahn c zu einem grossen Kautschuksack h. Sollten nämlich Gemische verschiedener Gase zur Beobachtung verwendet werden, so wurden dieselben nach Volumentheilen ins Gasometer, das zugleich zu ihrer Messung diente, zusammengeführt und, um bei möglichst geringem Zeitverlust ihrer innigen Vermengung sicher zu sein, in den Sack geleitet, dort durch Klopfen gemischt, und ins Gasometer zurückgesaugt.

Die Bestimmung der Dichtigkeit der Gase geschah durch Wägung derselben in einem Glasballon i von ziemlich genau 1 Liter Inhalt. Alle Gase wurden vor dem Eintritt in das Gasometer durch Schwefelsäure in einer Wulff'schen Flasche, durch vier Trockenröhren mit Glasperlen und Schwefelsäure und ein Rohr mit wasserfreier Phosphorsäure geleitet. Als Sperrflüssigkeit im Gasometer diente, seiner sehr geringen Dampfspannung wegen, Oel. Der Glasballon, der durch eine Glasfeder[1]) mit einer Jolly'schen Quecksilberluftpumpe in Verbindung stand, wurde ausgepumpt und dann der Hahn k geschlossen. Durch den Schliff l liess man aus dem Gasometer etwas Gas austreten, um den Schlauch damit zu

1) Kundt u. Warburg, Pogg. Ann. **155.** p. 364. 1875.

füllen, setzte den Schliff an den Ballon und füllte unter stetigem Ueberdruck im Gasometer denselben durch den Hahn *m*. Dann wurde abermals ausgepumpt, bis das Manometer der Pumpe bei einem neuen Stoss keine Aenderung mehr zeigte, und nun die zur Wägung bestimmte Füllung gemacht. Die Bestimmung der Tonhöhe geschah nach der schon in einer früheren Arbeit[1]) beschriebenen Methode mit dem Monochord.

Ermittelung der Versuchsconstanten.

Die Ganghöhe der Trommelschraube am Vierordt'schen Spalt wurde auf zwei verschiedenen Wegen bestimmt. Die Messung der Länge, um welche sich bei zehn Trommelumgängen eine Marke an der Spaltwange verschob, ergab mit einem guten Comparator vorgenommen für einen Trommelumgang 0,2492 mm. Andererseits verglich man ein Sphärometer, dessen Ganghöhe erst zu ermitteln war, mit dem Kathetometer und bestimmte mit dem Sphärometer und mit der Trommelschraube die Dicke derselben Glasplatten nach der von Koch[2]) angegebenen Methode. Diese Messung ergab einen Umgang der Trommel zu 0,2494 mm. Die Spaltdicke wurde durch Messung der Dicke der allseitig gut abgeschliffenen Spaltwangen ebenfalls mit dem Sphärometer bestimmt. Die Länge des Ausschnitts in der Platte, auf der die Spaltwangen gleiten, und somit die Spaltlänge selbst betrug 50,4 mm.

Der Umfang des Gasometers wurde an fünf verschiedenen Stellen mittels Papierstreifen gemessen und daraus der Radius unter Abzug der Blechdicke von 238,4 mm bis 238,8 mm veränderlich gefunden. Dieselbe Grösse bestimmte man noch nach folgendem Princip. Sei f die kreisförmige belastete Oberfläche der Sperrflüssigkeit, a_0 das unbekannte Gewicht der Gasometerglocke, a_1, a_2, a_3.... bekannte Gewichte, d_0 d_1 d_2, d_3.... die den Belastungen a_0, a_0+a_1, a_0+a_2, a_0+a_3.... entsprechenden, am Manometer d abzulesenden Ueberdrucke im Gasometer, so ist der gesuchte Radius r der Fläche f:

1) W. Kohlrausch, Wied. Ann. **10.** p. 1. 1880.
2) Koch, Wied. Ann. **3.** p. 611. 1878.

$$r = \sqrt{\frac{a_n}{d_n \pi}\left(1 + \frac{d_0}{d_n - d_0}\right)}.$$

Beobachtungen mit möglichst verschiedenen bekannten Gewichten ergaben für r den Mittelwerth 240,1 mm.

Die Angaben der Manometer in Petroleum von wechselnder Temperatur waren in Quecksilber von 0° umzurechnen. Zu dem Ende wurde das specifische Gewicht des Petroleums bei verschiedenen Temperaturen mit dem Pyknometer bestimmt. Es ergaben sich bei den

Temperaturen	13,0°	20,0°	29,7°
die spec. Gewichte	0,80398	0,79907	0,79229

Daraus berechnet sich der Ausdehnungscoëfficient des Petroleums merklich gleichförmig zwischen 13° und 30° zu 0,000875. Diese Angaben sind in genügender Uebereinstimmung mit den von Marek[1]) ermittelten Zahlen.

Das innere Volumen des Glasballons, der zu den Bestimmungen der Gasdichten diente, fand sich durch Auswägen mit Wasser von bekannter Temperatur gleich 996,85 ccm, das äussere, welches bei Reduction der Wägungen auf den leeren Raum in Rechnung kommt, nach Addition des durch 2,6 dividirten Glasgewichts zu 1068,70 ccm. Zwei zur Controle der Methode und Volumenbestimmung ermittelte Werthe für die Dichtigkeit der Luft bei 0° und 760 mm lieferten die Zahlen 0,001291 und 0,001296.

Versuchsanordnnng.

Nehmen wir den allgemeinen Fall der Untersuchung eines Gemisches aus 2 Gasen. Zunächst wurde vor jedem Einfüllen eines neuen Gases, wenn vorher ein anderes Gas im Gasometer gewesen war, dieses und der Kautschuksack einigemal mit je etwa 10 Litern der neuen Füllung ausgespült. An dem Gasometer war eine einfache Vorrichtung angebracht, die dasselbe beim Füllen mit Gas an einem vorher fixirbaren Punkte anhielt. Entsprechend der gewünschten Dichte wurde bis zu einem bestimmten Volumen mit einem Gase, dann mit dem anderen der Rest des Gasometers gefüllt, die beschriebene Mischung

1) Marek, Carl Rep. 16. p. 119. 1880.

im Kautschuksack bewerkstelligt und das Gasometer durch Gewichte belastet. Dann wurde der Ballon in oben erwähnter Weise gefüllt und durch den Hahn *n* eine Zeit lang mit der Aussenluft in Verbindung gesetzt. Diffusion derselben in den Ballen hinein konnte bei der langen Leitung von *n* bis *k* nicht so schnell stattfinden. Die Temperatur des Gases lieferten zwei an beiden Seiten des Ballons hängende Thermometer, den Barometerstand ein auf Normalangaben reducirbares Barometer.

Die Einstellung des Spaltes geschah in folgender Weise. Zunächst schob man mit der Trommel die mit ihr verbundene Spaltwange gegen die zweite Wange, dann beide noch so weit, dass der Nullpunkt der Trommeltheilung mit dem Index zusammenfiel. Um sodann den todten Gang der Schraube oder auch das nicht vollständige Mitnehmen der ersten Spaltwange zu vermeiden, öffnete man stets den Spalt um etwa zwei Trommelumgänge weiter als die beabsichtigte Spaltbreite und schob auf die gewünschte Breite zusammen. Wie man sich durch häufige Versuche überzeugte, schloss der von neuem auf Null gestellte Spalt so weit, dass bei den anzuwendenden Drucken das Gasometer im Verlauf einer Stunde nur um einige Millimeter sank.

Demnächst wurde behufs Reduction des Petroleummanometers die Lufttemperatur abgelesen, der Hahn *c* geöffnet und während des Ausströmens ausser den Durchgangszeiten der Marken am Glasstabe *q* die Druckhöhe unter dem Spalt und möglichst oft die Tonhöhe bestimmt. Zum Schluss geschah die Wägung des Ballons unter Beobachtung der Temperatur im Wagekasten und des Barometerstandes. Die Temperatur, bei welcher beobachtet wurde, lag selten ausserhalb der Grenzen 17° und 23°, meist sehr nahe bei 20°. Die Abkühlung der Gase beim Austritt ist natürlich um so grösser, je grösser der Ueberdruck unter dem Spalt ist. Bei den definitiven Beobachtungen blieb derselbe stets kleiner als 10 mm Quecksilber, also dementsprechend die Temperaturänderung beim Austritt der Gase geringer als 4°.

Ich lasse zur Orientirung eine vollständige Beobachtungsreihe folgen:

Digitized by Google

Versuch Nr. 225.

Spaltbreite 0,249 mm. Spaltdicke 4,96 mm.
Gleiche Volumina Kohlensäure und Luft.
Lufttemperatur 16,7°.
Ablesungen am Manometer g.

753,0	752,7	753,3	753,0
661,0	661,2	660,3	661,0
92,0	91,5	93,0	92,0

Mittel 92,1 mm.

Marken	0	1	2	3	4	5	6
Durchgangszeiten . .	$25^m 43'$	$26^m 20'$	$26^m 57{,}5'$	$27^m 34{,}8'$	$28^m 12{,}3'$	—	$30^m 26{,}0'$
Differenzen	37,0′	37,5′	37,3′	37,5′	73,7′		

d. h. eine Senkung des Gasometers um 10 cm erfolgt im Mittel in 74,33 Sec.

Länge der Saite am Monochord

181	179	183	180,5	181	180	179	180

Mittel 180,4 mm, dazu $n = 2614$.

Temperatur des Ballons		Barometerstand
beim Füllen	15,9° 16,3°	747,2 mm
beim Wägen	14,6°	

Gewicht des leeren Ballons 186,5425 g
Gewicht des gefüllten Ballons 186,7420 g.

Das Gewicht des luftleeren Ballons ist bereits wegen Gewichtsverlustes in der Luft corrigirt, das andere noch nicht.

Aus diesen Daten ergibt sich, dass bei einer Spaltbreite (-dicke) von 0,249 mm (4,96 mm) ein Gemisch von Kohlensäure und Luft von der Dichte 1,244, wenn es unter einem Drucke von 5,43 mm Quecksilber austritt, bei einer Ausströmungsgeschwindigkeit von 2060 cm/sec einen Ton von 2614 Schwingungen per Sec. erzeugt. Ueber die Grenze der Beobachtungsgenauigkeit braucht wenig gesagt zu werden. Sie ergibt sich genügend aus den vorstehenden Beobachtungen.

Zur Orientirung über die Ausdehnung der Versuche sei erwähnt, dass während die Drucke zwischen 1 mm und 10 mm Quecksilber die Spaltbreiten zwischen 0,1 und 1 mm, die

Spaltdicken zwischen 1 und 10 mm lagen, bei Gasen, deren Dichtigkeiten bei 0° und 760 mm von 0,7 bis 1,5 variirt wurden, sich Ausflussgeschwindigkeiten zwischen 1000 und 3000 cm/sec und Schwingungszahlen zwischen 300 und 4000 per Secunde ergaben.

Beobachtungsresultate.

Die Untersuchung der Abhängigkeit der Tonhöhe von Ausströmungsgeschwindigkeit, Spaltbreite, Spaltdicke, Oberflächenbeschaffenheit der Spaltwangen, und schliesslich Dichte und Art der Gase hat zu folgenden Resultaten geführt. Zu jeder Ausströmungsgeschwindigkeit gehört ceteris paribus, d. h. für eine bestimmte Spaltbreite, Spaltdicke und Gassorte, ein bestimmter Druck unter dem Spalt. Die genauere Besprechung der Abhängigkeit der ersteren vom letzteren bei Austritt aus Spalten gehört jedoch nicht in den Kreis unserer Betrachtungen. Es genügt zu bemerken, dass c. p. die Ausflussgeschwindigkeiten den Quadratwurzeln aus dem Ueberdruck angenähert proportional sind.

Zwischen Ausflussgeschwindigkeit und Tonhöhe besteht eine sehr einfache Beziehung. Es lässt sich nämlich die Schwingungszahl n als lineare Function der Geschwindigkeit u von der Form:

$$n = k\,(u - u_0)$$

darstellen, wo die Grössen u_0 und k für eine bestimmte Spaltbreite und Gassorte constant sind. Denken wir uns also die u als Abscissen, die n als Ordinaten graphisch aufgetragen, so ist der Ort der Punkte, in denen die zu verschiedenen u gehörigen n liegen, soweit die Beobachtungsgenauigkeit reicht, eine Gerade. Diese bildet mit der u-Axe einen Winkel, dessen Tangente k ist, und schneidet die u-Axe in einem Abstande $u = u_0$ vom Nullpunkt des Systems (cf. Tafel IV, Fig. 3)[1]). Dies Gesetz gilt für alle Spalt-

1) Die oben an den Geraden der Fig. 3 befindlichen Zahlen bedeuten Spaltbreiten in 0,1 Trommelumgängen. Dieselben Zahlen befinden sich an den Schnittpunkten der verlängerten Geraden mit der u-Axe für Luft oben, für CO_2 auf der Axe, für CO_2 + Luft unten. Die Geraden sind nur für die beobachteten Strecken gezogen.

breiten über 0,2 mm und für alle untersuchten Gase und Gemische. Für geringere Spaltbreiten liegen die n nicht mehr auf einer Geraden, sondern auf einer schwach gegen die u-Axe convexen Curve, sodass dann mit zunehmendem u und n für ein Curvenelement auch u_0 und k wachsen, ein Umstand, auf den wir später zurückkommen. Die nachfolgende Zusammenstellung bestätigt das obige Gesetz beispielsweise für eine Spaltbreite von 0,498 mm, eine Spaltdicke von 5 mm und Luft als austretendes Gas.

$$u_0 = 580 \qquad k = 1{,}187$$

u =	1368	1654	1774	1835	2071	2276	2458
n beob. =	948	1270	1405	1500	1781	2030	2204
n berech. =	935	1275	1417	1489	1769	2013	2229

Ausgedehnte Belege finden sich in den grösseren Tabellen auf p. 557 und 558. Die Aenderung der u_0 und k mit den übrigen Versuchsbedingungen soll im Folgenden an Stelle der Aenderungen der Tonhöhen betrachtet werden. Letztere ergeben sich aus ersteren dann ohne weiteres.

Mit der Spaltbreite ändern sich die u_0 und k für alle Spaltdicken und alle Gasdichten qualitativ in derselben Weise (cf. Tafel IV, Fig. 3, 4 und 5). Mit zunehmender Spaltbreite nimmt sowohl u_0 wie k ab (cf. Tab. I), d. h. die Neigung der Geraden $n = k(u - u_0)$ gegen die u-Axe wird geringer, und sie schneidet dieselbe näher am Nullpunkt. Bei den angestellten Versuchen variirt u_0 von 144 bis 1060, k von 0,69 bis 2,09.

Die Untersuchung mit verschiedenen Spaltdicken bei Luft führte zu dem im hohen Grade bemerkenswerthen Resultat, dass die Aenderung der Spaltdicke auf die Constanten u_0 und k von fast verschwindendem Einfluss ist, obgleich zu denselben Ausflussgeschwindigkeiten bei den dicken Spalten, wie zu erwarten war, weit grössere Drucke erforderlich sind, als bei dünneren Spalten. Ein regelmässiger Gang in den u_0 und k mit der Aenderung der Spaltdicke ist kaum festzustellen (cf. Tab. I). Für Kohlensäure scheint diese Unabhängigkeit der u_0 und k von der Spaltdicke nicht mehr in dem Maasse zu gelten. Während

die u_0 fast constant sind, nehmen die k besonders bei breiten Spalten mit der Spaltdicke ein wenig zu. Jedoch bei einer Spaltbreite von 0,25 und 0,37 mm zeigt sich auch hier gar keine Aenderung.

Ehe die vorstehenden Resultate durch Beobachtungsmaterial belegt werden, besprechen wir kurz den Einfluss der Oberflächenbeschaffenheit der Spalte. Der Spalt von etwa 1 mm Dicke wurde mit gröberem Smirgel nachgeschliffen. Mit der Lupe sah man deutlich die grössere aber völlig regelmässige Rauheit der Flächen Auf Null gestellt, dichtete der Spalt jetzt bei weitem nicht mehr so gut, als mit glatteren Flächen, d. h. die Spaltbreite war jetzt nicht wirklich Null, sondern grösser. Die Versuche zeigten dementsprechend bei scheinbar gleichen Spaltbreiten grössere u_0 — die k sind wenig geändert — als bei glatten Flächen, da die Messung zu kleine Spaltbreiten ergeben musste (cf. Tab. I).

Ich lasse zunächst zwei Tabellen folgen, die das Gesetz $n = k\,(u - u_0)$ für alle beobachteten Gase bestätigen und einen Ueberblick über die Aenderung der u_0 und k mit der Spaltbreite s geben. Die erste zeigt ausserdem die Unabhängigkeit der u_0 und k von der Spaltdicke d, die zweite für eine Spaltdicke den später zu besprechenden Gang in der Aenderung der u_0 und k mit der Spaltbreite bei den verschiedenen Gasen und Gemischen. In den Tabellen sind von allen Beobachtungen für jede Spaltbreite nur drei für meist drei bestimmte Belastungen des Gasometers herausgegriffen. Die letzte Columne enthält die Beobachtungen an dem mit gröberem Smirgel geschliffenen Spalt. Von den je drei in der zweiten bis sechsten Columne unter einander stehenden Zahlen ist die erste die Ausströmungsgeschwindigkeit, die zweite die beobachtete, die dritte die nach der erwähnten Formel berechnete Schwingungszahl des zugehörigen Tones. Alle sind mit dem Factor 10^{-1} multiplicirt, da die letzte Stelle der vierziffrigen Zahlen doch keinen Anspruch auf Richtigkeit haben würde.

Digitized by Google

I. Luft.

d =	9,5mm	5mm	3mm	1mm	1mm•	d =	9,5mm	5mm	3mm	1mm	1mm•
	s = 0,249 mm						s = 0,498 mm				
u_0 =	890	867	888	868	967	u_0 =	572	580	616	616	700
k =	1,58	1,75	1,75	1,79	1,74	k =	1,19	1,19	1,12	1,12	1,16
	—	124	142	161	166		131	137	143	150	152
	—	65	90	135	122		86	95	94	100	94
	—	66	94	133	123		88	94	91	99	95
u	149	167	188	210	217	u	174	177	188	193	196
n beob.	93	138	163	218	205	n beob.	138	141	137	144	145
n ber.	97	138	163	220	209	n ber.	139	142	141	147	147
	200	217	243	266	274		223	228	237	245	247
	178	228	270	326	314		202	203	193	209	209
	176	228	271	320	309		197	201	197	205	206
	s = 0,373 mm						s = 0,622 mm				
u_0 =	705	731	750	750	818	u_0 =	437	436	480	470	496
k =	1,44	1,53	1,42	1,42	1,39	k =	0,96	0,94	0,88	0,88	0,88
	123	134	147	160	162		126	129	136	138	137
	81	96	102	120	113		76	82	77	81	78
	76	93	102	121	111		79	80	78	80	77
u	172	184	194	204	209	u	166	170	174	179	180
n beob.	141	166	167	185	176	n beob.	113	117	107	114	115
n ber.	146	169	169	184	177	n ber.	117	119	112	116	115
	223	231	210	260	265		211	215	210	206	226
	222	245	190	262	260		164	164	149	145	156
	219	242	192	263	254		160	162	144	140	155

d =	9,5 mm	5 mm	3 mm	1 mm	1 mm•
	s = 0,747 mm				
u_0 =	315	303	—	—	—
k =	0,76	0,74	—	—	—
	120	122	—	—	—
	65	67	—	—	—
	67	67	—	—	—
u	158	156	—	—	—
n beob.	94	93	—	—	—
n ber.	96	93	—	—	—
	198	200	—	—	—
	130	125	—	—	—
	126	126	—	—	—

II. Spaltdicke 5 mm.

Es bedeutet: L = Luft; G = Leuchtgas; Δ = Gasdichte.

	CO_2	CO_2+L	O_2	Luft	CO_2+G	$L+G$
Δ =	1,515	1,247	1,105	1,000	0,992	0,716
			s = 0,249 mm			
u_0 =	618	812	800	867	905	1060
k =	2,02	2,09	1,69	1,75	1,89	1,53
	114	118	110	124	136	145
	100	82	54	65	87	62
	106	77	51	66	85	59
u	149	159	153	167	181	196
n beob.	182	152	120	138	168	136
n ber.	176	162	124	138	171	139
	195	206	206	217	236	255
	262	261	225	228	277	231
	268	260	213	228	274	229
			s = 0,373 mm			
u_0 =	515	602	679	731	700	874
k =	1,78	1,65	1,53	1,53	1,51	1,34
	123	120	128	134	146	163
	127	99	93	96	116	101
	127	99	91	93	115	101
u	158	164	170	184	188	206
n beob.	186	173	156	166	181	162
n ber.	189	171	156	169	179	159
	200	213	219	231	246	274
	265	250	235	245	265	248
	265	253	231	242	265	250
			s = 0,498 mm			
u_0 =	466	450	520	580	520	700
k =	1,39	1,24	1,19	1,19	1,14	1,04
	121	122	125	137	145	158
	105	93	87	95	103	95
	106	95	86	94	103	92
u	153	164	166	177	186	212
n beob.	143	147	136	141	149	142
n ber.	148	147	135	142	153	149
	193	207	211	228	236	266
	203	199	190	203	210	207
	203	200	190	201	207	204

Digitized by Google

	CO_2	$CO_2 + L$	O_2	Luft	$CO_2 + G$	$L + G$
$\Delta =$	1,515	1,247	1,105	1,000	0,992	0,716
			$s = 0{,}622$ mm			
$u_0 =$	340	257	385	436	300	580
$k =$	1,05	0,90	0,93	0,94	0,83	0,83
	110	110	119	129	138	154
	81	77	77	82	87	82
	80	76	76	80	90	80
u	143	153	159	170	175	201
n beob.	112	113	110	117	121	118
n ber.	114	115	112	119	120	119
	178	193	201	215	215	234
	152	153	153	164	151	148
	151	151	152	162	153	146
			$s = 0{,}747$ mm			
$u_0 =$	215	144	253	303	—	—
$k =$	0,80	0,69	0,74	0,74	—	—
	104	114	113	122	—	—
	67	67	64	67	—	—
	66	69	65	67	—	—
u	132	149	—	156	—	—
n beob.	87	91	—	93	—	—
n ber.	88	91	—	93	—	—
	147	169	182	200	—	—
	101	107	116	125	—	—
	101	107	117	126	—	—

Die Dichtebestimmungen der Gase, mit verschiedenen Füllungen des Gasometers ausgeführt, ergaben folgende Werthe:

Kohlensäure	Kohlensäure + Luft	Kohlensäure + Leuchtgas	Sauerstoff	Luft + Leuchtgas	Leuchtgas
1,519	1,244	0,982	1,103	0,716	0,420
1,524	1,252	0,998	1,102	0,719	0,415
1,514	1,244	0,984	1,105	0,714	0,426
1,512	1,247	1,002	1,108	0,716	0,421
1,504	—	—	—	—	0,415
1,517	—	—	—	—	0,420
—	—	—	—	—	0,412
Mittel 1,515	1,247	0,992	1,105	0,716	0,420

Die grössten Differenzen zeigen sich in den Dichten der Gemische und des Leuchtgases selbst. Es beruht dies höchst wahrscheinlich darauf, dass die Zersetzung der im Leuchtgase vorhandenen schweren Kohlenwasserstoffe durch die

Schwefelsäure der Trockenapparate nicht immer in derselben Ausdehnung stattfand, obgleich die letzte Perlröhre nur noch wenig von ausgeschiedener Kohle gefärbt wurde. Auch kann die wechselnde Zusammensetzung des Leuchtgases selbst die Schuld tragen.

Was den Einfluss der Gasdichten auf unsere Constanten anlangt, so geht aus der Tabelle II im allgemeinen hervor, dass mit abnehmender Dichtigkeit der Gase die u_0 zunehmen, dagegen die k abnehmen. Fig. 3 Taf. IV zeigt diesen Gang beispielsweise für Kohlensäure, Kohlensäure + Luft und Luft. Die Geraden des ersten Gases sind ausgezogen, die des zweiten strichpunktirt —⊙—⊙—⊙—, die des letzten punktirt. Ebenso die Schnitte ihrer Verlängerungen mit der u-Axe.

Aber abgesehen von der Dichtigkeit ist auch der Einfluss der Art des Gases auf die Aenderung der u_0 und k mit der Spaltbreite unverkennbar. Fig. 4 und 5, Taf. IV geben eine graphische Darstellung der Aenderung der u_0 und k als Ordinaten mit der Spaltbreite in Trommeltheilen als Abscissen bei einer Spaltdicke von 5 mm für die verschiedenen Gase und Gemische. Diejenigen Gasgemische, deren Constituenten selbst grosse Dichtigkeitsunterschiede besitzen, zeigen durchgehends eine grössere Aenderung der u_0 und k mit der Spaltbreite. Während z. B. die Dichtigkeit des Gemisches von Kohlensäure und Leuchtgas sich nur um 1 % von der der Luft unterscheidet, zeigen die Curven für die u_0 und k einen ganz verschiedenen Verlauf. Ferner sollten die Curven der u_0 und k für das Gemisch aus Kohlensäure und Luft von der Dichte 1,25, wenn c. p. nur die Dichte des Gases die Tonhöhe bestimmte, ganz zwischen den Curven für Kohlensäure und Luft liegen. Die graphische Darstellung zeigt sofort, inwiefern das infolge der stärkeren Neigung der Curven nicht der Fall ist. Für breite Spalten liegen die u_0 und k des Gemisches bedeutend unterhalb der Curven für Kohlensäure, resp. Luft.

Die Curve der Constante k für Sauerstoff fällt mit der für Luft fast genau zusammen, während die der u_0 mit der für Luft parallel geht, aber stets kleinere u_0 ergibt. Ausser-

dem lehrt ein Blick auf die horizontalen Reihen der u und n der Tabelle II, dass, während die u allgemein mit abnehmender Gasdichte zunehmen, ein solcher regelmässiger Gang in den n keineswegs vorhanden ist.

Es sind also ausser der Dichtigkeit der Gase unzweifelhaft noch andere die Tonhöhe bestimmende Factoren vorhanden. Vorzugsweise dürfte der Reibungscoëfficient von Einfluss sein, demnächst die Wärmeeigenschaften der Gase. Das vorliegende Beobachtungsmaterial erlaubt jedoch noch nicht den Versuch, gesetzmässige Beziehungen in dieser Richtung aufzustellen.

Es erübrigt, noch einige allgemeine Daten über die Versuche anzufügen. Zunächst ist erwähnenswerth, dass innerhalb der Beobachtungsfehler bei gleicher Belastung des Gasometers und gleicher Spaltbreite und Dicke der Druck unter dem Spalt von der Gassorte unabhängig war, obgleich die Ausströmungsgeschwindigkeit mit abnehmender Gasdichte ganz bedeutend wächst. Wie die Tab. II, p. 558 zeigt, ist c. p. dieselbe bei der Dichte 0,716 gelegentlich etwa $^3/_2$ von der der Kohlensäure.

Zufällig begann ich die Untersuchung verschiedener Gase — Sauerstoff wurde erst später verwendet — mit einer Spaltbreite von 0,498 mm, einer Dicke von 5 mm und dem Druck 2,67 mm. Während nun die Ausströmungsgeschwindigkeiten mit den Gasdichten von 1525 cm/sec bis 2300 cm/sec schwankten, lagen alle beobachteten Schwingungszahlen zwischen 1305 und 1520. Unter diesen Umständen ist also die Gasdichte von geringem Einfluss auf die Tonhöhe. Spätere Versuche zeigten jedoch, wie wir gesehen haben (cf. Tab. II, p. 558), dass die Tonhöhen bei verschiedenen Gasen und gleichem Druck nur bei breiten Spalten annähernd von der Gasdichte unabhängig sind. Auch für den grossen Querschnitt der Spaltöffnung von ca. 25 qmm ergaben die Producte aus den Dichten in die Quadrate der Ausflussgeschwindigkeiten Werthe, die nur zwischen 314 und 353 schwankten. Wie zu erwarten war, wächst das Product mit der Gasdichte.

Nach den Tabellen und Fig. 3, Taf. IV könnte es

scheinen, als ob breite Spalte überhaupt nicht so hohe Töne als schmale gäben. Dies liegt jedoch nur daran, dass bei der vorliegenden Methode der Versuche die mögliche Belastung des Gasometers nicht ausreichte, die für hohe Töne bei weiten Spalten erforderlichen grossen Ausflussgeschwindigkeiten zu erhalten.

Aus einer grossen Zahl von Versuchen wurde graphisch die Aenderung der Schwingungszahl n ermittelt, wenn man bei constant gehaltener Ausflussgeschwindigkeit die Spaltbreite stetig verkleinert. Bei Spaltbreiten von mehr als ca. 1,2 mm hört man nur das tonlose Sausen der austretenden Luft. Verkleinert man stetig die Breite, so hört man plötzlich einen tiefen noch stark von Geräusch begleiteten Ton, der ohne Aenderung der Spaltbreite noch häufiger in reines Sausen umschlägt und wieder einsetzt. Bei weiterer Verengerung wird der Ton besser, stärker und zugleich höher, so zwar, dass die Schwingungszahl ziemlich gleichmässig mit abnehmender Breite des Spaltes zunimmt. Bei Breiten zwischen 0,3 und 0,4 mm erreicht die Tonhöhe ein Maximum, und dann tritt bei fernerer Spaltverengerung eine schnelle Abnahme derselben ein, die schliesslich so rapide wird, dass der Ton bei einer Aenderung der Breite von 0,12 mm in 0,09 mm in seine tiefere Octave übergeht. Bei derselben Ausflussgeschwindigkeit erhält man daher alle Töne, die zwischen dem zuerst auftretenden tiefsten und dem für diese Geschwindigkeit charakteristischen höchsten Tone liegen, zweimal bei verschiedenen Spaltbreiten. Die tiefsten hörbaren Töne bei engem Spalt sind weit tiefer als diejenigen bei weitem Spalt und gleicher Geschwindigkeit. Die Grenzen, innerhalb deren man überhaupt Töne erhält, liegen sowohl bezüglich der Spaltbreite als der Ausströmungsgeschwindigkeit bei dichteren Gasen bedeutend weiter auseinander als bei weniger dichten, ebenso bei dickeren Spalten weiter als bei dünneren. Auch sind die Töne der dichteren Gase und dickeren Spalte schöner und ihre Höhe leichter zu bestimmen, als die der übrigen. Mit unvermischtem Leuchtgas erhielt ich überhaupt keine sicher erkennbaren Töne mehr.

Digitized by Google

Die Lage des obenerwähnten Maximums der Tonhöhe auf der Scala der Spaltbreiten bei constanter Ausflussgeschwindigkeit ändert sich mit Spaltdicke, Belastung des Gasometers und Gasdichte. Es rückt mit von 1 mm bis 9 mm zunehmender Spaltdicke für Luft von der Spaltbreite 0,27 mm bis 0,32 mm vor, bewegt sich mit abnehmendem Druck langsam gegen grössere Spaltbreiten und liegt z. B. bei gleicher Spaltdicke für Kohlensäure bei 0,30 mm, für Luft bei 0,35 mm Spaltbreite. Mit dem Auftreten dieses Maximums hält die Erscheinung gleichen Schritt, dass bei constant gehaltenem Druck bei weiten Spalten die Ausströmungsgeschwindigkeit sehr langsam mit abnehmender Spaltbreite abnimmt, bei Spaltbreiten von etwa 0,3 mm diese Abnahme wächst und sich nun sehr schnell bei weiter verengertem Spalt steigert.

Nach dem oben Gesagten gibt es bei gegebener Gassorte und Spaltdicke für jede Ausströmungsgeschwindigkeit ein charakteristisches Maximum der Tonhöhe, welches bei einer bestimmten Spaltbreite auftritt, und wir sehen, dass, so weit die Beobachtungen reichen, mit abnehmendem Druck, also abnehmender Ausflussgeschwindigkeit, das Maximum sich gegen grössere Spaltbreiten bewegt. Daher stammt der Schnittpunkt der 2 Geraden $n = k(u - u_0)$ Taf. IV, Fig. 3 für die Spaltbreiten 0,25 mm und 0,37 mm. Wir denken uns nun auch die Geraden der grösseren Spaltbreiten gegen die u-Axe hin verlängert. Mit zunehmender Spaltbreite nimmt die Neigung der Geraden gegen die u-Axe ab, und ihr Schnittpunkt mit dieser Axe nähert sich dem Nullpunkt des Systems. Betrachten wir also die Geraden nach zunehmender Spaltbreite geordnet, so schneidet jede derselben die vorhergehende, die Schnittpunkte rücken dem Nullpunkte immer näher, und der Theil der verlängerten Geraden zwischen diesem Schnittpunkt und der u-Axe liegt für die ihm entsprechende Geschwindigkeit höher, als alle vorangehenden Geraden. Also eine Curve, für welche die verlängerten Geraden Tangenten sind, d. h. die Enveloppe derselben, repräsentirt die für jede Geschwindigkeit grösstmöglichen Tonhöhen. Zwischen ihr und der n-Axe können demnach keine

Beobachtungspunkte mehr liegen. Wie sich aus den der Beobachtung zugänglichen Geschwindigkeiten und Tonhöhen schon zu ergeben schien, tritt demnach bei stets kleiner werdender Ausströmungsgeschwindigkeit das für diese charakteristische Maximum der Tonhöhe bei stets grösserer Spaltbreite ein. In Taf. IV, Fig. 3 ist die Curve der Maximaltonhöhen für das Gemisch aus Kohlensäure und Leuchtgas ausgezogen. Dem Aussehen nach ähnelt sie am meisten der Hälfte eines Hyperbelastes, und ich habe daher versucht, sie durch eine Hyperbelgleichung darzustellen. Weitgehende Uebereinstimmung lässt sich bei der complicirten Entstehung der Curven aus den zum grossen Theil ganz ausser ihrem Bereich liegenden Beobachtungen natürlich nicht erwarten. Aus der Hyperbelgleichung:

$$n = \sqrt{(u^2 + b^2)\frac{a^2}{b^2}} - a$$

ergibt sich bei $a = 2280$, $b = 1150$ nahezu die Curve der Maximaltonhöhen für das Gemisch aus Kohlensäure und Leuchtgas, bei $a = 2720$, $b = 1440$ genähert die für Luft.

Bemerkenswerth ist jedenfalls die Thatsache, die sich keineswegs voraussehen liess, dass für jede Ausflussgeschwindigkeit eine grösste Tonhöhe bei bestimmter Spaltbreite existirt, und dass diese grösste Tonhöhe bei um so grösseren Spaltbreiten auftritt, je kleiner die Ausflussgeschwindigkeiten sind.

Fassen wir noch einmal die wesentlichsten Versuchsresultate zusammen, so ergibt sich Folgendes:

1) Für alle Spaltbreiten zwischen 0,2 mm und 1 mm und alle untersuchten Gasdichten lassen sich die Tonhöhen n als lineare Function der Ausflussgeschwindigkeiten u durch die Formel:

$$n = k(u - u_0)$$

darstellen, wo u_0 und k für eine gegebene Spaltbreite und Gassorte constant sind.

2) Mit zunehmender Breite des Spaltes — 0,2 mm bis 1 mm — nehmen die u_0 ab, die k zu.

3) Von der Dicke des Spaltes — 1 mm bis 9 mm — sind die u_0 und k (für Luft) so gut wie unabhängig.

4) Mit zunehmender Dichte des Gases — 0,7 bis 1,5 — nehmen im allgemeinen die u_0 ab, die k zu, d. h. die Töne werden c. p. höher.

5) Ausser von der Dichte sind die u_0 und k von anderen Eigenschaften der Gase in nicht geringem Maasse abhängig.

6) Geht man von weiten Spalten aus, so nimmt bei constanter Ausflussgeschwindigkeit die Tonhöhe mit Verengerung des Spaltes ziemlich gleichförmig zu, erreicht ein Maximum bei Spaltbreiten zwischen 0,35 mm und 0,27 mm — bei dickeren Spalten, kleineren Drucken und weniger dichten Gasen eher als in den entgegengesetzten Fällen — und nimmt weiterhin mit der Spaltbreite immer schneller und schneller ab.

7) Diese für jede Ausflussgeschwindigkeit charakteristische grösste Tonhöhe tritt bei um so grösserer Spaltbreite auf, je kleiner die Ausflussgeschwindigkeit selbst ist.

Vergleichung der Erfahrungen über Spalttöne und Drahtreibungstöne.

Die Resultate der vorliegenden Versuche, sowie ihre Bedingungen zeigen eine auffallende Aehnlichkeit mit denen der Arbeit von Strouhal, welcher die durch Bewegung cylindrischer Körper in Luft erregten Töne untersuchte. Denken wir uns bei Strouhal statt der Drähte die Luft bewegt und die Drähte in Ruhe, so haben wir genau den umgekehrten Fall, wie bei unseren Versuchen. Dort wird die Bewegung der Luftmasse an dem ihr entgegenstehenden Längsschnitt des Drahtes gehindert, bei uns wird durch den Querschnitt des Spaltes hindurch, der in seiner Form dem Längsschnitt des Drahtes entspricht, eine Luftlamelle in Bewegung gesetzt. In beiden Fällen handelt es sich um die Reibung bewegter Luft an festen Körpern oder den ihnen anhaftenden Luftschichten.

Dem entsprechend ist auch die Abhängigkeit der Tonhöhe von den sie bedingenden Umständen bei Strouhal's Drahtreibungstönen und den hier untersuchten Spalt-

tönen qualitativ fast durchgehends[1]) dieselbe. Die Drahttöne wie die Spalttöne liegen bei gleichen Drahtdicken bezüglich gleichen Spaltbreiten, in dem aus Bewegungsgeschwindigkeit u und Schwingungszahl n gebildeten Coordinatensystem auf einer Geraden, deren Verlängerung nicht durch den Nullpunkt geht, sondern die u-Axe schneidet. In beiden Fällen weist der Uebergang dieser beiden Geraden bei dünnen Drähten, resp. engen Spalten (cf. p. 555), in eine nach unten gekrümmte Curve darauf hin, dass die Geraden nur Asymptoten von naturgemäss den Nullpunkt des Systems enthaltenden Curven sind. Diese schmiegen sich den Geraden bei um so geringeren Geschwindigkeiten an, je grösser Drahtdicken und Spaltbreiten sind. Demgemäss rücken auch die Schnittpunkte der verlängerten Geraden mit der u-Axe bei Vergrösserung von Drahtdicke, resp. Spaltbreite immer näher an den Nullpunkt heran.

Wenn die gedachten Curven den Nullpunkt wirklich enthalten, so ist damit noch nicht gesagt, dass auch bei sehr kleinen Geschwindigkeiten — bei 600 cm/sec wurden noch Töne beobachtet — das Ausströmen periodisch oder discontinuirlich erfolgen müsste, und das ist doch wohl allgemein die Bedingung für die Bildung eines Tones. Die hier in Frage kommende Periodicität der Bewegung ist vielleicht als eine sprungweise Aenderung der relativen Geschwindigkeit ganzer Schichten benachbarter Molecüle zu denken. Aehnliche Erscheinungen beobachten wir, wenn wir mit einigem Druck z. B. den nassen Finger über eine glatte, nasse Glasscheibe gleiten lassen. Beim langsamen Gleiten bewegt er sich stetig; suchen wir die Geschwindigkeit zu vergrössern, so tritt sehr leicht ein regelmässig sprungweises Gleiten ein, ohne dass dabei die Berührung zwischen Flüssigkeit und dem Glas einerseits, dem Finger andererseits aufhört. Bekannt ist, wie man ein Weinglas durch Reiben des nassen Randes

1) Das Maximum der Tonhöhe, welches bei constant gehaltener Ausströmungsgeschwindigkeit für eine bestimmte Spaltbreite eintritt, findet bei den Drahtreibungstönen kein Analogon. — Der Einfachheit halber mögen die beiden Arten der Töne als Drahttöne und Spalttöne im Folgenden unterschieden werden.

mit dem Finger leicht in regelmässige Schwingungen versetzen kann. Ich möchte den Vorgang eine schnelle Abwechselung von Reibung und Gleitung nennen, wenn der letztere Ausdruck nicht schon anderweitig gebräuchlich wäre.

Es gibt solche Beispiele periodischer Ueberwindung von Reibungswiderständen bei Berührung fester und flüssiger Körper in grosser Menge, und fast immer erfolgt der Uebergang aus gleichförmiger in periodische Bewegung plötzlich, und die Sprünge treten gleich regelmässig und in rascher Folge auf. Dass das eingangs der Arbeit erwähnte Tönen ausfliessender Wasserstrahlen seinen Grund in Sprüngen der Ausflussgeschwindigkeit hat, folgt schon aus der bereits von Sondhauss gemachten Beobachtung, dass der bisher glatte Strahl, sobald ein Ton auftritt, rauh wird. Das hier unverkennbare Mitschwingen der Wassersäule im Rohr trägt allerdings dazu wesentlich bei.

Diesen Analogieen zufolge ist es sogar einigermassen wahrscheinlich, dass das periodische Ausströmen bei stetiger Verkleinerung der Ausströmungsgeschwindigkeit bei einer noch wesentlichen Grösse derselben in gleichförmigen Austritt des Gases umschlägt, und somit der Ton verschwindet, ehe die Abnahme der Schwingungszahl sein Erlöschen bedingt. Leider sind die tieferen Töne ihrer geringen Intensität halber schliesslich nicht mehr wahrnehmbar, sodass sich experimentell darüber nichts entscheiden lässt. Aber ein ganz ähnliches plötzliches Auftreten der Töne ist ja beobachtet, wenn man sehr weite Spalte allmählich verengert (cf. p. 562).

Was die Neigung der Geraden gegen die u-Axe anlangt, so ist sie bei den Drahttönen ausser für kleine Drahtdicken d denselben umgekehrt proportional, d. h. es ist $k\ tg\,\alpha = Const.$ Dass dies auch für die Spalttöne sehr nahezu der Fall ist, beweist folgende Tabelle, in der bei den verschiedenen Gasen für die vorn gegebenen Spaltbreiten s das Product aus Spaltbreite und $k = n\,(u - u_0) = tg\,\alpha$ gegeben ist.

Die Spaltbreiten sind hier in Trommelumgängen (cf. p. 550) angegeben.

S	Kohlensäure	Kohlensäure + Luft	Sauerstoff	Luft	Kohlensäure + Leuchtgas	Luft + Leuchtgas
$\Delta =$	1,51	1,247	1,104	1,00	0,992	0,716
1	2,017	2,087	1,688	1,748	1,887	1,532
1,5	2,667	2,478	2,289	2,295	2,268	2,010
2,0	2,784	2,474	2,380	2,374	2,280	2,086
2,5	2,511	2,260	2,335	2,357	2,067	2,080
3,0	2,406	2,073	2,226	2,217	—	—

Die von Strouhal nachgewiesene Unabhängigkeit der Tonhöhe von der Oberflächenbeschaffenheit der Drähte wurde auch für die Spalttöne im wesentlichen constatirt (cf. p. 556).

Es bleibt nun noch die Parallele zu ziehen für die Aenderung der Neigung der besprochenen Geraden mit der Gasdichte. Wir haben gesehen, dass bei abnehmender Gasdichte im allgemeinen die u_0 zu, und die k abnehmen, folglich auch (cf. Taf. IV, Fig. 3) bei gleicher Ausflussgeschwindigkeit die Tonhöhe abnimmt. Strouhal experimentirte nur mit Luft[1]), hat aber die Töne mit 2 Drähten bei verschiedenen Temperaturen untersucht, einmal mit einem Intervall von 27,5°, das andere mal von 20°. Denselben entsprechen die nicht unerheblichen Dichtigkeitsänderungen von 10% und 7,5%. Dabei fand er ganz analog den Verhältnissen bei den Spalttönen sowohl die Tonhöhen als auch die Neigung der Geraden gegen die u-Axe für höhere Temperaturen, also für kleinere Dichten, erheblich kleiner.

Demnach kann wohl kaum ein Zweifel sein, dass die Entstehung der Spalttöne wie der Drahttöne auf ähnliche Ursachen zurückzuführen ist. Ob aber die von Strouhal versuchte Erklärung, die auch auf die Spalttöne theilweise übertragen werden kann, die richtige ist,

1) Die Drahttöne ohne grosse Hülfsmittel auch in anderen Gasen zu untersuchen, bietet unser Spaltapparat ein bequemes Mittel. Drahttöne entstehen schon bei viel kleineren Geschwindigkeiten als Spalttöne. Man könnte daher die ersteren untersuchen, indem man in einen weiten Spalt selbst einen Draht zieht. Die Ausströmungsgeschwindigkeit ist dann ebenso regulirbar als messbar. Das Auftreten von Spalttönen in dem so gebildeten Doppelspalt wäre durch passende Wahl von Spaltbreite und Ausflussgeschwindigkeit zu vermeiden.

lässt sich wohl erst mit einiger Sicherheit entscheiden, wenn über den Einfluss der Form des Querschnittes der im allgemeinen prismatisch zu wählenden Körper bei den Drahttönen, und andererseits der Form der Spalte bei den Spalttönen eingehende Untersuchungen vorliegen.

Physik. Inst. der Univ. Strassburg i./E. Febr. 1881.

II. *Ueber die Beobachtung der Luftschwingungen in Orgelpfeifen;* *von Dr. Rudolph Koenig in Paris.*

Wenn man bei Untersuchungen über die Schwingungen von Luftsäulen in Orgelpfeifen Pfeifen von geringen Dimensionen anwendet, so kann man in dieselben keine kleinen Membranen oder anderen nöthige Apparate einführen, ohne die Schwingungen der Luft in ihnen beträchtlich zu stören, auch werden dann die Wellenlängen der höheren Theiltöne sehr klein, gewöhnliche Pfeifen von beträchtlicher Grösse, und besonders gedackte, gestatten aber wieder nicht, jeden beliebigen Punkt ihres Innern mit den ausserhalb derselben befindlichen Untersuchungsapparaten oder dem Ohre des Beobachters auf kurzem Wege in Verbindung zu setzen, und dabei immer die vollständig luftdichte Einschliessung der Luftsäule zu bewahren. Ich habe daher folgenden Apparat construirt, bei dem die angegebenen Schwierigkeiten des Experimentirens fortfallen.

Eine grosse Orgelpfeife von 2,33 m Länge und 0,12 m Breite und Tiefe liegt horizontal in einem Trog auf zwei Füssen, welche mit Stellschrauben versehen sind, sodass sie mit Leichtigkeit in eine vollständig wagerechte Lage gebracht werden kann. In ihrer Hinterwand hat sie in ihrer ganzen Länge eine 0,01 m breite Spalte, die durch einen unter der Pfeife befindlichen Hohlraum mit der neben dieser hinlaufenden und zwischen ihr und der einen Seitenwand des Troges gebildeten Rinne in Verbindung steht. Wird nun Wasser

bis zu einer gewissen Höhe in den mit der Pfeife den Hohlraum und die Rinne bildenden Trog gegossen, so schliesst dieses die ganze Spalte, und eine gebogene kleine Messingröhre kann durch

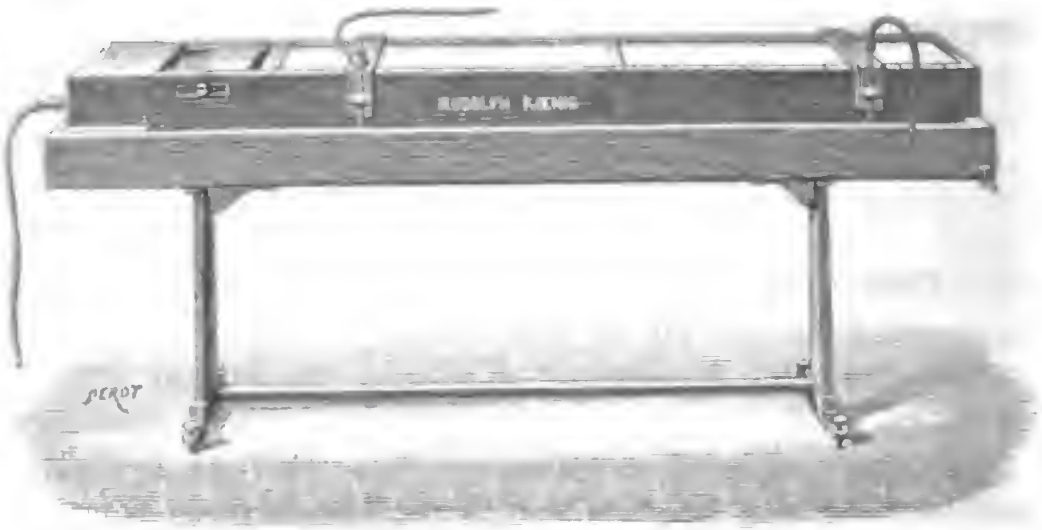


Fig. I.

die Spalte, den Hohlraum und die Rinne hindurch jede beliebige Stelle des Innern der Pfeife, dieselbe mag an ihren Enden offen oder gedackt sein, mit dem äusseren Raum auf ganz kurzem Wege in Verbindung setzen, wie Fig. II zeigt, welche den Durchschnitt der Pfeife darstellt.

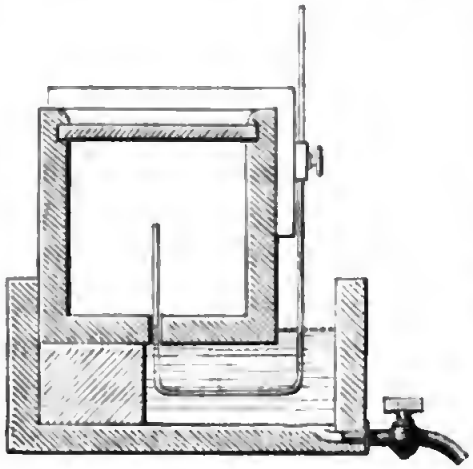


Fig. II.

Die kleine messingene Röhre selbst ist an einem Gestelle befestigt, welches aus zwei rechtwinklig zusammengesetzten, mit Leder überzogenen Brettchen besteht und auf der Vorderwand der Pfeife geräuschlos in ihrer ganzen Länge hingleiten kann. Diese Vorderwand ist zum grössten Theil aus zwei starken Spiegelglasplatten gebildet, welche gestatten, den ganzen inneren Raum der Pfeife zu übersehen, und sie trägt ausserdem in ihrer ganzen Länge eine beim Kerne anfangende Theilung, sodass

man die Entfernung des die Messingröhre tragenden Gestelles, und somit auch die der Röhre selbst vom Kerne immer sofort ablesen kann. — Die Oberlippe ist verstellbar, sodass sie sich immer in der passenden Entfernung von der Kernspalte befestigen lässt, um einen beliebigen Theilton der Pfeife mit grösster Kraft und Reinheit zum Tönen zu bringen. Die Wände der Pfeife sind innen und aussen mit einem starken Firniss, und die des Troges innen mit Zink überzogen. Letzterer trägt auch einen Hahn, um den Apparat vom Wasser leeren zu können.

Verbindet man das äussere Ende einer gebogenen Verbindungsröhre von 0,005 m Durchmesser, welche mit ihrem anderen Ende in die Pfeife bis zur Mitte ihrer Durchschnittsfläche hineinreicht, durch einen Kautschukschlauch mit dem Ohre und gleitet dann mit dem kleinen Gestelle, an dem sie befestigt ist, die ganze Pfeife entlang, während diese einen ihrer Theiltöne hervorbringt, so hört man nun den Ton in den Knotenstellen mächtig anschwellen und in den Bäuchen abnehmen. Es findet jedoch zwischen diesen Stellen grösster und geringster Intensität nicht, wie man es vielleicht erwarten könnte, ein immer gleichmässig fortschreitender Uebergang statt, sondern während der Ton aus der Nähe des einen Bauches bis in die Nähe des nächsten in der That allmählich erst anschwillt und dann wieder abnimmt, so tritt an den Bauchstellen selbst eine ganz plötzliche, bedeutende Schwächung desselben ein, die besonders bei den höheren Theiltönen fast bis zu seinem gänzlichen Verschwinden geht. Während es daher sehr schwer halten würde, mit dem Ohre die Knotenstellen mit einiger Präcision zu finden, kann man auf diese Weise die Lage der Bäuche mit der grössten Leichtigkeit und Genauigkeit bestimmen. Gleitet man mit der Suchröhre durch eine Bauchstelle hin und her, so lässt sich das plötzliche Auftreten der Verstärkung des Tones auf beiden Seiten derselben wie Glockenschläge vernehmen. Diese beiden Punkte, wo der plötzliche Uebergang von der geringen zu der beträchtlich stärkeren Intensität des Tones stattfindet, markirt man, und in der Mitte zwischen beiden liegt dann der Bauch. — Diese zwei Punkte

rücken bei den höheren Theiltönen nicht nur absolut, sondern auch im Verhältniss zu der Wellenlänge des Tones immer näher an einander und werden auch immer schärfer ausgeprägt, sodass, wenn sie beim zweiten Ton der offenen Pfeife gegen 0,14 m auseinander liegen, also etwa um ein Sechstel oder ein Siebentel der halben Wellenlänge, sie beim achten Ton nur noch 0,2 m von einander entfernt sind, eine Länge, die blos ungefähr dem funfzehnten Theile der halben Wellenlänge des betreffenden Tones entspricht.

In folgender Tabelle Nr. I habe ich die Beobachtungen zusammengestellt, welche ich bei der Temperatur von 15,5° C. an einer Reihe von Theiltönen der offenen, 2,33 m langen Pfeife gemacht. Tabelle Nr. II enthält die Beobachtungen bei einer etwas höheren Temperatur an einer Reihe von Theiltönen derselben Pfeife, wenn sie gedackt war, und die Länge ihrer Luftsäule 2,28 m betrug. Für jeden dieser Theiltöne wurde die Oberlippe besonders eingestellt, um ihn allein und so rein als möglich zu erzeugen. Dabei muss ich jedoch bemerken, dass trotz der Anwendung dieses Mittels beim Intoniren es mir schwer wurde, den siebenten Ton der offenen Pfeife so gut als den sechsten und achten zu erhalten, und dass es mir noch schlechter gelang, bei der gedackten Pfeife den Ton 13 rein und dauernd hervorzubringen, während sowohl die nächst tieferen Töne 9 und 11, als auch die nächst höheren, 15 und 17, vorzüglich gut tönten. Warum gerade diese beiden Töne, welche nahezu dieselbe Wellenlänge hatten, so schwer hervorzubringen waren, konnte ich nicht auffinden.

Die Schwingungszahlen der Theiltöne, sowohl der offenen, als der gedackten Pfeife entfernen sich ziemlich beträchtlich nach der Höhe zu, und zwar mit zunehmender Ordnungszahl immer mehr von den ihnen theoretisch zukommenden Werthen, was im gegenwärtigen Falle nicht der allmählichen Verengerung der Mundöffnung zugeschrieben werden kann, da diese gerade die entgegengesetzte Wirkung hätte hervorrufen müssen.

In beiden folgenden Tabellen bedeutet:

A die Ordnungszahl des Theiltones der Pfeife,

B den Winddruck, mit dem sie angeblasen wurde,

C den Abstand der Oberlippe von der Kernspalte,

D die Schwingungszahl,

E die Abstände der Bäuche von der Kernspalte,

F die Abstände der Bäuche von einander,

G den mittleren Abstand der Bäuche von einander,

H die Differenz zwischen dem Abstande des ersten Bauches von der Kernspalte und dem mittleren Abstande der Bäuche,

J_I die Differenz zwischen dem Abstande des letzten Bauches vom offenen Ende der Pfeife und dem mittleren Abstande der Bäuche,

J_{II} die Differenz zwischen dem Abstande des letzten Bauches vom geschlossenen Ende der Pfeife und dem halben mittleren Abstande der Bäuche,

K die aus dem mittleren Abstande der Bäuche von einander und der Schwingungszahl hervorgehende Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Tones.

(Siehe Tabelle I p. 574 und II p. 575.)

Die in diesen Tabellen angegebenen Lagen der Bäuche sind die Mittel von gewöhnlich drei Ablesungen, welche meistens nur um einige Millimeter, selten um 0,10 m und nur einmal um 0,20 m von einander abwichen, und man sieht, dass auch die direct gefundenen Abstände zwischen den Bäuchen desselben Tones immer nur äusserst wenig untereinander und von ihrem Mittelwerthe verschieden sind.

In beiden Tabellen nimmt die absolute Verkürzung der ersten Halbwelle bei den Theiltönen nach der Höhe zu ab, jedoch nicht so schnell als die Wellenlänge der Töne, und je höher also der Ton ist, desto grösser ist auch die relative Verkürzung seiner ersten Halbwelle. — Bei der offenen Röhre steigt die relative Verkürzung der ersten Halbwelle vom dritten bis zum achten Tone von 0,31 zu 0,45, und bei der gedackten Pfeife von Tone 5 bis zum Tone 17, von 0,26 bis 0,40.

Was die Verkürzung der letzten Halbwelle am Ende der offenen Pfeife anlangt, so kann man nur bei den ersten, tiefsten Tönen, bei denen die Wellenlängen sehr verschieden

Digitized by Google

sind, erkennen, dass sie positiv abnimmt und im Verhältniss zu den Wellenlängen wächst, dann aber werden die Grössen so klein, dass schon geringe Beobachtungsfehler hinreichen. das Gesetz nicht mehr erkennen zu lassen.

Tabelle I.

A	*B*	*C*	*D*	*E*	*F*	*G*	*H*	*J*	*K*
	m	m	v. s.	m	m	m	m	m	m
III	0,04	0,27	376	0,620	0,90	0,90	0,28	0,09	338.40
				1,520					
IV	0,06	0,23	512	0,412	0,661	0,658	0,246	0,056	336,90
				1,073	0,655				
				1,728					
V	0,07	0,20	656	0,315	0,521	0,513	0,198	0,036	336,53
				0,836	0,514				
				1,350	0,513				
				1,853					
VI	0,08	0,17	800	0,263	0,425	0,425	0,162	0,057	340,00
				0,688	0,422				
				1,110	0,427				
				1,537	0,425				
				1,962					
VII	0,09	0,16	936	0,208	0,367	0,365	0,157	0,067	341,64
				0,575	0,362				
				0,937	0,360				
				1,297	0,363				
				1,660	0,372				
				2,032					
VIII	0,10	0,15	1080	0,173	0,315	0,314	0,141	0,043	339,12
				0,488	0,320				
				0,808	0,314				
				1,122	0,316				
				1,438	0,312				
				1,750	0,309				
				2,059					
									338,77

Digitized by Google

Tabelle II.

A	*B*	*C*	*D*	*E*	*F*	*G*	*H*	*J*	*K*
	m	m	v. s.	m	m	m	m	m	m
V	0,05	0,28	332	0,765	1,035	1,035	0,270	0,075	343,62
				1,800					
VII	0,06	0,22	476	0,516	0,706	0,707	0,191	0,007	336,53
				1,222					
				1,930	0,708				
IX	0,07	0,18	620	0,367	0,538	0,549	0,182	0,019	340,38
				0,905	0,560				
				1,465	0,550				
				2,015					
XI	0,08	0,16	768	0,275	0,455	0,449	0,174	0,029	344,83
				0,730					
				1,170	0,440				
				1,620	0,450				
				2,070	0,450				
XIII	—	—	—	—	—				
XV	0,09	0,16	1048	0,180	0,330	0,324	0,144	0,014	339,55
				0,510					
				0,832	0,322				
				1,150	0,318				
				1,480	0,330				
				1,805	0,325				
				2,125	0,320				
XVII	0,11	0,15	1198	0,170	0,280	0,282	0,112	0,012	337,84
				0,450	0,280				
				0,730	0,280				
				1,010	0,285				
				1,295	0,285				
				1,580	0,280				
				1,860	0,285				
				2,145					
									340.46

Nimmt man bei jedem Tone die Verkürzungen der ersten und letzten Halbwelle zusammen, so findet man, dass

diese Summe für den Ton 3, 0,370 m beträgt, oder 0,411 der Länge der Halbwelle, und sich allmählich bis zum Ton 8, auf 0,184 m verringert, wo sie dann gleich 0,59 der Halbwelle dieses Tones ist.

Eine kleine Abweichung von der allmählichen Abnahme dieser Summe bei den höheren Tönen findet sich nur bei Ton 7, bei dem aber alle gefundenen Werthe etwas unsicherer sind, wegen der oben schon erwähnten Schwierigkeit, ihn rein und dauernd zu erzeugen.

Nach Wertheim sollte die Summe der beiden Verkürzungen am Mundstück und am freien Ende einer Pfeife von der Länge dieser, und also wohl auch von der Wellenlänge der verschiedenen Theiltöne derselben Pfeife unabhängig sein, wobei allerdings eine immer gleiche Mundöffnung vorausgesetzt wurde, doch schien es mir nicht wahrscheinlich, dass die geringe Verkleinerung derselben von einem Theilton zum anderen bei meinen Experimenten die angegebene Aenderung dieser Grösse bedingt, oder doch wenigstens allein bedingt haben sollte.

Auffallend ist es, dass bei der gedackten Pfeife die letzte Viertelwelle zwischen dem Knoten am gedackten Ende und dem letzten Bauche sich immer etwas kürzer als die Hälfte des Mittelwerthes der anderen Halbwellen desselben Theiltones fand. Diese Verkürzung ist allerdings nur gering, aber doch zu bedeutend, als dass sie sich durch Ungenauigkeiten in der Bestimmung des letzten Bauches sollte erklären lassen. Es wäre schon auffallend, dass alle etwaigen Fehler in diesem Falle in einer Richtung begangen sein sollten, dann aber befindet sich der letzte Bauch bei allen beobachteten Theiltönen ohne Ausnahme immer in durchaus übereinstimmender Lage mit den anderen Bäuchen desselben Tones, und abgesehen davon müsste auch der Beobachtungsfehler bei der Bestimmung dieses letzten Bauches bei allen Tönen beträchtlich grösser gewesen sein, als die Grenzen, zwischen denen die Bestimmungen der anderen Bäuche schwanken, anzunehmen gestatten.

Wenn man das äussere Ende der Suchröhre, statt mit dem Ohre zu verbinden, in einen kleinen Hohlraum münden

lässt, der durch eine manometrische Capsel verschlossen ist, so erhält man mit der Flamme sichtbar ganz dieselben Resultate, wie vorher mit dem Ohr. Auch der Anblick der Flamme lässt nicht gut die Knoten, die Stellen, an denen sie am heftigsten vibrirt, mit grosser Bestimmtheit erkennen, während man wieder die Lage der Bäuche sofort mit ausserordentlicher Genauigkeit bestimmen kann. Die Flamme zeigt nämlich noch ganz kurz vor einem Bauche in ihrem Innern eine leuchtende Verengung, welche im Bauche selbst verschwindet, hinter demselben aber sofort wieder auftritt. In der Mitte der sehr kurzen Strecke, auf der die Flamme diese leuchtende Verengung nicht zeigt und das Ansehen hat, als ob sie gar nicht vibrirte, liegt dann der Bauch. — Eine Anzahl Bestimmungen der Lage von Bäuchen, welche ich vermittelst des blossen Anblicks der Flamme machte, zeigte eine so nahe Uebereinstimmung mit den vorher mit dem Ohr gefundenen Mittelwerthen, dass es mir überflüssig schien, auch mit dieser Methode wieder noch vollständige Beobachtungsreihen auszuführen.

Bei genauen Untersuchungen sind kleine Flammen von etwa 0,015 m am zweckmässigsten, bei Vorlesungsversuchen kann man aber dieselben doppelt so gross nehmen, und gleitet man mit einer solchen Flamme die ganze Pfeife entlang, so sieht man sie selbst noch aus beträchtlicher Ferne an jeder Bauchstelle plötzlich hell aufleuchten, während sie zwischen den Bäuchen blau und weniger sichtbar bleibt. Natürlich kann man auch mit einer beliebigen Anzahl von Flammen den gleichzeitigen Schwingungszustand der Luftsäule an verschiedenen Stellen illustriren, da die kleinen in das Innere der Pfeife hineinragenden Messingröhrchen zu wenig Masse haben und Platz einnehmen, um irgendwie die Schwingungen der Luft stören zu können.

Es war nicht meine Absicht gewesen, bei dieser Gelegenheit genaue Bestimmungen der Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Tones zu machen, und erst später fiel mir ein, die, ohne Rücksicht auf andere Umstände, allein aus den gefundenen Wellenlängen und Schwingungszahlen der verschiedenen Töne hervorgehenden Werthe zu prüfen, ich hatte es

mir daher nicht angelegen sein lassen, die Genauigkeit der Bestimmung der Schwingungszahlen bis zur äussersten Grenze zu treiben, wodurch sicher eine grössere Uebereinstimmung der verschiedenen Werthe hätte erreicht werden können, aber auch so schwankten die mit der offenen Pfeife bei der Temperatur von 15,5° C. gefundenen Werthe nur zwischen 336,53 und 341,64 m, mit dem Mittelwerthe von 338,77 m, und die mit der gedackten Pfeife bei etwas grösserer Wärme erhaltenen, zwischen 336,53 und 344,83 m, mit dem Mittelwerthe von 340,46 m.

Wie man sieht, sind diese Resultate in jedem Falle genau genug, um den Apparat für eine unmittelbare Bestimmung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles aus der Wellenlänge und der Schwingungszahl eines Tones bei Vorlesungen geeignet zu machen. Da die Töne 4, 5, 6, 8 der Pfeife in die Nähe der Noten $\overline{c}$, $\overline{e}$, $\overline{g}$, $\overline{\overline{c}}$ fallen, für welche in fast allen physikalischen Sammlungen Stimmgabeln vorhanden sind, so ist eine ziemlich genaue Bestimmung ihrer Schwingungszahl immer leicht auszuführen, und man constatirt die Länge einer, zwei oder mehrerer Halbwellen vor den Augen der Zuhörer durch das einfache Verschieben zweier Flammen.

Eine von beiden Seiten freie, in das Innere einer tönenden Orgelpfeife eingeführte Membran vibrirt bekanntlich in den Bäuchen, weil in diesen die Bewegung der Luft auf ihren beiden Seiten immer in gleicher Richtung stattfindet, und sie kommt in den Knoten zur Ruhe, weil in diesem die Luftbewegungen auf sie beständig von beiden Seiten in entgegengesetzter Richtung wirken, dagegen bei einer Membran, deren eine Seite gegen die Einwirkungen der Luftschwingungen durch eine Capsel mit starren Wänden geschützt ist, wird der Einfluss des wechselnden Dichtigkeitszustandes der Luft vorwaltend, sodass sie stark in den Knotenpunkten vibrirt, wo periodische Verdichtung und Verdünnung der Luft stattfindet, und in den Bäuchen fast ganz ruhig bleibt, weil sich in diesen der Dichtigkeitszustand der Luft so gut wie gar nicht ändert. Zwei Membranen, welche über die beiden Seiten eines Ringes gespannt sind und also eine

flache Trommel bilden, werden nun in allen Stellen der tönenden Luftsäule schwingen müssen, und zwar in den Bäuchen ohne Phasendifferenz, in den Knoten dagegen mit dem Gangunterschiede einer halben Doppelschwingung.

Setzt man zuerst das Innere einer solchen Trommel durch die Messingröhre mit einer manometrischen Capsel ausserhalb der Pfeife in Verbindung, so sieht man, dass die Flamme ganz dieselben Anzeigen gibt, wie wenn die Messingröhre offen in die Pfeife mündet, nur dass ihre Schwingungen im Knoten stärker sind, weil die beiden Membranen der Trommel die Wirkung eines grösseren Theiles der Knotenfläche totalisiren, da aber in den Bäuchen die Schwingungen der Flamme so schwach bleiben, wenn sie ohne Trommel sind, so zeigt dieses an, dass die Membranen an diesen Stellen ihre Schwingungen so ausführen, dass der zwischen ihnen eingeschlossene Raum immer derselbe bleibt. Es schien mir aber interessant, diesen verschiedenen Phasenunterschied bei den Schwingungen der beiden Membranen in den Knoten und in den Bäuchen auch noch direct zur Anschauung zu bringen, und es gelang mir dieses vermittelst folgender Vorrichtung, von welcher Fig. III einen schematischen Durchschnitt zeigt.

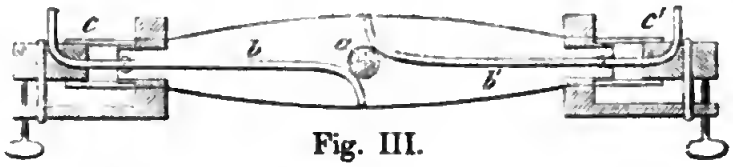


Fig. III.

Ausser der kleinen Röhre, mit welcher die Trommel auf der gewöhnlichen Verbindungsröhre im Innern der Pfeife aufgesetzt ist (a), und durch welche man Leuchtgas in sie hineinströmen lassen kann, trägt sie noch zwei dünne, an ihren Enden umgebogene Röhrchen (b, b'), welche bis in ihre Mitte in sie hineinragen und in zwei luftdichten Fassungen (c, c') beweglich sind. Durch zwei ausserhalb der Trommel befindliche Mikrometerschrauben können sie so eingestellt werden, dass sie mit ihren Mündungen die Membranen in ihren Mittelpunkten berühren und diese sie somit wie zwei Ventile schliessen. Beide Röhrchen stehen mit einem Gasbrenner ausserhalb der Pfeife in Verbindung, zu dem sie

also jedesmal aus der Trommel Gas zuströmen lassen, wenn die Membranen zugleich oder einzeln ihre Mündungen öffnen.

Da in einem Knotenpunkte beide Membranen bei jeder Verdichtung der Luft vor ihren Aussenseiten gleichzeitig nach innen in die Trommel getrieben, und bei der darauf folgenden Verdünnung der Luft wieder gleichzeitig nach aussen gezogen werden, und folglich während jeder Doppelschwingung beide Röhrenenden einmal zugleich schliessen, und einmal öffnen müssen, so liess sich erwarten, dass im rotirenden Spiegel eine Reihe hoher, gleichweit von einander getrennter Flammenbilder entstehen würde, in einem Bauche dagegen konnte man darauf rechnen, die Flammenbilder dieser Reihe verdoppelt zu sehen, da an der Bauchstelle immer im selben Augenblicke, während die eine Membran sich nach der Mitte der Trommel zu bewegt und somit eine Röhre schliesst, die andere Membran nach aussen schwingt und die ihr entsprechende Röhre öffnet, sodass das Gas in der Trommel während jeder Doppelschwingung zweimal einen Weg zum Brenner offen findet. — Diese Voraussicht bestätigte sich aber beim Experimentiren nicht vollständig sondern es fand sich, dass an den Knotenstellen im Augenblick, in dem die Bewegungen der Membranen absolut entgegengesetzt werden, die Verdünnungen der Luft vor den Aussenseiten derselben nicht Kraft genug haben, sie gleichzeitig von beiden Röhrenenden loszureissen, an denen sie wie angesogen haften bleiben. Durch diesen Umstand aber werden diese Ventilflammen gerade zu einem Mittel von wahrhaft wunderbarer Empfindlichkeit für die directe Bestimmung der Knotenstellen, die, wie ich oben angegeben, sich weder mit dem Ohre, noch mit der manometrischen Flamme, und ich kann hinzufügen, noch weniger vermittelst einer von beiden Seiten freien Membran mit grosser Genauigkeit ausführen lässt.

Man bringt vermittelst der beiden Mikrometerschrauben beide Röhrchen mit den Membranen so in Berührung, dass die Flamme des Brenners von jedem einzeln genähert, nur noch ein kleines blaues Kügelchen, von beiden zugleich ver-

sorgt, ein kleines blaues Flämmchen mit einem gelben Spitzchen bildet. Dieses Flämmchen sieht man auf beiden Seiten des Knotens sich schon deutlich verlängern, wenn die Verschiebung noch keine 0,03 m beträgt, sodass ich z. B. an der offenen Pfeife beim Ton 6 sofort zwischen allen Knoten immer die Entfernung von 0,425 m fand, was genau mit dem Mittelwerthe für die halbe Wellenlänge dieses Tones stimmte, wie ihn die Lage der Bäuche ergeben hatte.

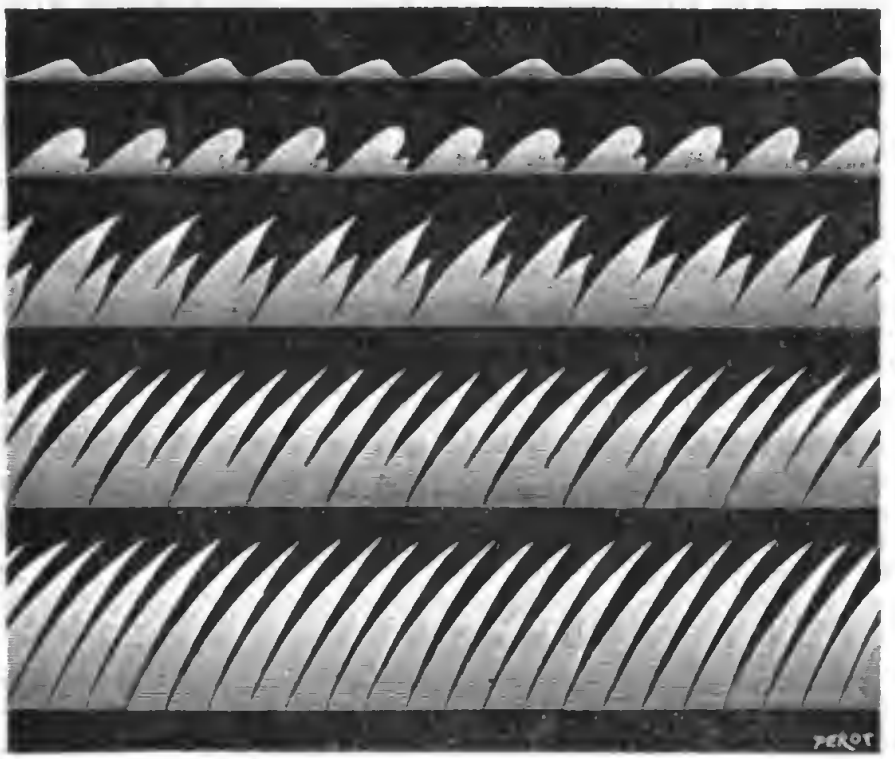


Fig. IV.

Im rotirenden Spiegel zeigt diese kleine Flamme an der Knotenstelle selbst eine kaum gewellte helle Linie, die aber schon in seiner nächsten Nähe ihre Wölbungen erhebt und zugleich das erste Auftreten einer zweiten kleinen Welle neben der grösseren erkennen lässt. Darauf entstehen zwei ungleich hohe, aber wie zusammengekoppelte Flammen, die allmählich gleich hoch werden und zuletzt sich auch von einander loslösen, sodass sie dann eine Reihe ganz regelmässig gleichweit von einander abstehender Flammen bilden.

Ueber den Bauch hinaus, bis zum nächsten Knoten, treten dann wieder dieselben Erscheinungen in umgekehrter Reihenfolge auf. — Zwischen zwei Knoten erreicht die Flamme eine Höhe von 0,03 bis 0,04 m.

Dieses ist der Vorgang, wie er sich in den meisten Fällen beobachten lässt, doch kommt es auch in der Gegend der Bäuche vor, dass an derselben Stelle die Flammen bald ganz gleich hoch, bald von etwas verschiedener Länge erscheinen, bald gekoppelt, bald in gleichen Abständen von einander, was seinen Grund offenbar in der äusserst grossen Empfindlichkeit des Apparates hat, der durch die geringsten Druckveränderungen in der Gasleitung, mit der er verbunden ist, beeinflusst wird. Diese ausserordentliche Empfindlichkeit der Vorrichtung hat aber beim Experimentiren nichts Nachtheiliges, denn bemerkt man, dass beim Durchgange durch eine Knotenstelle die Flamme grösser und heller bleibt, als sie ursprünglich regulirt gewesen war, so gleitet man mit ihr an das Ende der Pfeife und stellt sie vermittelst der Mikrometerschrauben sofort wieder richtig ein.

Damit diese Experimente gut gelingen, muss die Pfeife laut und rein tönen, auch keinen zu tiefen Theilton geben. Ich erhielt die besten Resultate mit den Tönen, welche über $\overline{c}$ (ut_3) hinauslagen.

Paris, Mai 1881.

III. *Ueber das Leitungsvermögen der Metalle für Wärme und Electricität;*
von L. Lorenz in Kopenhagen.

(Fortsetzung von p. 447.)

Nach Beendigung dieser Versuche, die von Januar bis October 1880 gedauert hatten, wünschte ich, namentlich auf Veranlassung der inzwischen von Hrn. H. F. Weber[1]) veröffentlichten Beobachtungsresultate, welche in auffallender

1) H. F. Weber, Berl. Monatsber. 1880. p. 457.

Weise von den meinigen abweichen, die Bestimmungen der Wärmeleitungsvermögen der Stangen auf eine von der zuerst befolgten vollkommen verschiedene Weise zu wiederholen. Ich wählte für diesen Zweck die Methode von Forbes: die Beobachtung des stationären Temperaturzustandes der an dem einen Ende erwärmten Stangen, und die Beobachtung der Erkaltung der zuerst gleichförmig erwärmten Stangen durch die äussere Wärmeleitung. Um zugleich die Anwendung des früher benutzten Erwärmungsapparates zu vermeiden, beschränkte ich mich darauf, die Versuche in freier Luft bei der Temperatur des Zimmers auszuführen.

Ich fing diese Untersuchung mit Beobachtungen über die sogenannte äussere Wärmeleitung an, indem ich erwärmte Körper von verschiedenen Grössen und Formen in Bezug auf ihre Erkaltung in der freien Luft untersuchte.

Zur Berechnung dieser Beobachtungen wandte ich die in der neueren Zeit eingeführte Formel für die äussere Wärmeleitung an, nach welcher die von der Oberflächeneinheit in der Zeiteinheit an die Umgebungen abgegebene Wärmemenge durch $hu(1+\beta u)$ ausgedrückt wird, wo durch u der Temperaturüberschuss des Körpers über die Temperatur der Umgebungen und durch h und β zwei von u unabhängige Constanten bezeichnet werden. Diese Form genügte auch so lange, als die Beobachtungen sich nur von einer Anfangstemperatur u_0 bis auf ungefähr $\frac{1}{4}u_0$ erstreckten, allein wenn die Beobachtungen noch weiter fortgesetzt wurden, so wichen sie merklich von den berechneten Werthen ab.

Da diese empirische Formel mich deswegen nicht ganz befriedigen konnte, versuchte ich es, auf theoretischem Wege zu einer brauchbareren Formel zu gelangen. Der erste Schritt in dieser Richtung ist von Hrn. A. Oberbeck[1]) gemacht, allein indem dieser Forscher die Lösung durch Reihenentwickelungen nach steigenden Potenzen des Ausdehnungscoëfficienten des umgebenden Gases herbeizuführen versucht hat, ist es ihm nur gelungen, eine für stark ver-

1) Oberbeck, Wied. Ann. 7. p. 271. 1879.

dünnte Gase geltende Lösung zu finden, während ihm durch dieses Verfahren die eigentliche praktische Lösung der Aufgabe ganz entfallen ist.

Eine Platte von der Höhe H und unendlich grosser Breite sei vertical aufgehängt und auf einer constanten Temperatur erhalten. Es entstehen dadurch in der umgebenden, kälter angenommenen Luft aufwärts gerichtete Strömungen, und wird angenommen, dass die horizontalen Strömungen vernachlässigt werden können, so folgt hieraus, dass der Luftdruck p überall in derselben horizontalen Ebene als gleich gross betrachtet werden kann, während derselbe sich dagegen von der einen horizontalen Schicht bis zur anderen ändert.

Es sei w die verticale Geschwindigkeit, η der Reibungscoëfficient, ϱ' die Dichtigkeit der Luft und g die Beschleunigung der Schwere. Alsdann wird mit den gemachten Voraussetzungen die Gleichung für die Bewegung der Luft:

$$(1) \qquad \varrho'\left(\frac{dw}{dt} + \frac{dw}{dz}w\right) = -\varrho' g - \frac{dp}{dz} + \eta\left(\frac{d^2w}{dx^2} + \frac{d^2w}{dz^2}\right).$$

Ferner sei T die absolute Temperatur der Umgebungen in unendlicher Entfernung von der Platte, $T + \vartheta$ die Temperatur im Punkte x, z, c die Wärmecapacität bei constantem Druck und k das Wärmeleitungsvermögen der Luft. Alsdann ist die Gleichung für die Bewegung der Wärme:

$$(2) \qquad \varrho' c\left(\frac{d\vartheta}{dt} + \frac{d\vartheta}{dz}w\right) = k\left(\frac{d^2\vartheta}{dx^2} + \frac{d^2\vartheta}{dz^2}\right).$$

Ein Theil der Aenderung von ϑ rührt davon her, dass die Luft sich beim Aufsteigen ausdehnt. Allein die dadurch erfolgte Erkältung beträgt nur 0,0001° C., wenn die Luft um 1 cm in die Höhe gestiegen ist, und diese kleine Grösse wird hier vernachlässigt werden können.

Wenn die Dichtigkeit der Luft in unendlicher Entfernung von der Platte ($x = \infty$) durch ϱ bezeichnet wird, so hat man:

$$\varrho\, T = \varrho'(T + \vartheta) \qquad \text{und} \qquad \frac{dp}{dz} + \varrho g = 0,$$

also ist:

$$\frac{dp}{dz} + \varrho' g = (\varrho' - \varrho)\, g = -\frac{\vartheta}{T + \vartheta}\varrho g.$$

Für den stationären Temperaturzustand gehen jetzt die Gleichungen (1) und (2) in die folgenden über:

$$(3) \qquad \frac{dw}{dz} w = g \frac{\vartheta}{T} + \frac{\eta}{\varrho} \cdot \frac{T+\vartheta}{T} \left(\frac{d^2 w}{dx^2} + \frac{d^2 w}{dz^2} \right),$$

$$(4) \qquad \frac{d\vartheta}{dz} w = \frac{k}{\varrho c} \cdot \frac{T+\vartheta}{T} \left(\frac{d^2 \vartheta}{dx^2} + \frac{d^2 \vartheta}{dz^2} \right).$$

Die Coëfficienten des letzten Gliedes dieser beiden Gleichungen werden im Folgenden als constant betrachtet werden. Es wird also in diesen Coëfficienten ϑ wegfallen.

Betrachten wir jetzt die Vorgänge in der zwischen zwei durch den unteren und oberen Rand der Platte gelegten horizontalen Ebenen befindlichen Luftschicht. Die Luft steigt durch die untere Ebene mit einer von x abhängigen Geschwindigkeit w empor und bewegt sich ohne beträchtliche Geschwindigkeitsänderungen nach der oberen Ebene, wogegen derselbe Luftstrom mit einer von T nur wenig verschiedenen Temperatur anfängt, sich alsdann schnell bis zu $T + \vartheta$ erwärmt und bei dieser Temperatur verharrt. Je grösser die Höhe der Platte, und je näher der Luftstrom an der Platte gelegen ist, um so besser werden diese Annahmen der Wirklichkeit entsprechen, und da die Vorgänge überhaupt vornehmlich von den Bewegungen und Erwärmungen der am nächsten der Platte gelegenen Luftschichten bedingt sind, so werden kaum grössere Fehler durch die Ueberführung dieser Annahmen auf beliebig entfernte Schichten begangen werden.

Unsere Voraussetzungen gehen also darauf hin, dass w von $z = 0$ bis $z = H$ eine von z unabhängige Function von x ist, und dass sowohl ϑ als $d\vartheta/dz$ für $z = 0$, gleich 0 sind, wogegen $d\vartheta/dz$ mit wachsendem z schnell wächst und wieder zu Null zurückkehrt, in der Weise, dass ϑ schon bei einem gegen H kleinen Werth von z einen constanten Werth erreicht. In der Grenzebene $z = H$ werden sowohl w als ϑ als constant betrachtet.

Durch Multiplication der Gleichungen (3) und (4) mit dz/H und Integration von $z = 0$ bis $z = H$ erhalten wir demnach:

$$0 = g\frac{\vartheta}{T} + \frac{\eta}{\varrho}\frac{d^2w}{dx^2}, \tag{5}$$

$$\vartheta w = \frac{k}{\varrho c}\frac{d^2\vartheta}{dx^2}, \tag{6}$$

an welche Gleichungen sich die folgenden Grenzbedingungen anschliessen:

$$\vartheta = \vartheta_0 \text{ und } w = 0 \text{ für } x = 0,$$
$$\vartheta = 0 \text{ und } w = 0 \text{ für } x = \infty.$$

Es ist also ϑ_0 die Temperatur der Platte.

Wenn $x = \alpha x'$, $w = \beta w'$, $\vartheta = \vartheta_0 \vartheta'$ gesetzt wird, so können α und β so gewählt werden, dass die Differentialgleichungen in:

$$0 = \vartheta' + \frac{d^2w'}{dx'^2} \quad \text{und} \quad \vartheta' w' = \frac{d^2\vartheta'}{dx'^2} \tag{7}$$

übergehen, indem alsdann:

$$\alpha = \sqrt[4]{\frac{\eta k H T}{\varrho^2 c g \vartheta_0}}, \qquad \beta = \sqrt{\frac{k g H \vartheta_0}{\eta c T}}$$

gesetzt werden muss. Die Grenzbedingungen werden:

$$\vartheta' = 1 \text{ und } w' = 0 \text{ für } x' = 0,$$
$$\vartheta' = 0 \text{ und } w' = 0 \text{ für } x' = \infty.$$

Da alle Coëfficienten jetzt reine Zahlen sind, so können die Integrale der Gleichungen (7) auch nur reine Zahlencoëfficienten enthalten.

Wenn L die Wärmemenge, welche von jedem Quadratcentimeter der Plattenoberfläche in der Secunde an die Luft abgegeben wird, bezeichnet, so ist:

$$L = -k\left[\frac{d\vartheta}{dx}\right]_{x=0} = -k\frac{\vartheta_0}{\alpha}\left[\frac{d\vartheta'}{dx'}\right]_{x'=0},$$

und wenn der Werth von α eingesetzt wird:

$$L = N\sqrt[4]{\frac{cgk^3}{\eta H T}} \cdot \sqrt{\varrho}\,\vartheta_0^{\frac{5}{4}}. \tag{8}$$

wo:

$$N = -\left[\frac{d\vartheta'}{dx'}\right]_{x'=0}$$

eine reine Zahl ist, die später bestimmt werden wird. Für die vollkommenen Gase ist bekanntlich $c\eta/k$ nahezu gleich 1.

Obschon das so gefundene Resultat nur als eine erste Annäherung betrachtet werden kann, so drückt dasselbe

Digitized by Google

auffallend genau die Gesetze der äusseren Wärmeleitung aus. Die von Dulong und Petit[1]) aus ihren Beobachtungen abgeleitete Formel für die Erkaltungsgeschwindigkeit, insoweit dieselbe nur von der Leitung und den Strömungen des umgebenden Gases abhängt, ist $mp^c \vartheta_0^b$. Diese Erkaltungsgeschwindigkeit ist der Wärmeabgabe L proportional. Anstatt p wird hier auch ϱ gesetzt werden können.

Für alle Gase, die untersucht wurden, wurde $b = 1{,}233$ gefunden, während die Gl. (8) $b = 1{,}25$, also fast genau den nämlichen Werth gibt. Ferner fanden Dulong und Petit für atmosphärische Luft $c = 0{,}45$, für Wasserstoff $c = 0{,}315$, für Kohlensäure $c = 0{,}517$, für Aethylen $c = 0{,}501$, während unsere Gleichung $c = 0{,}5$ für alle Gase gibt.

Ferner verhielten sich die Werthe von m für atmosphärische Luft, Wasserstoff, Kohlensäure und Aethylen wie $1 : 3{,}46 : 0{,}965 : 1{,}33$, während die entsprechenden, mittelst der Gleichung (8) berechneten Verhältnisse $1 : 2{,}46 : 0{,}85 : 1{,}07$ sind. Hier finden zwar grössere Abweichungen statt, allein wenn die Berechnung der Versuche von Dulong in der Weise, wie es Stefan[2]) angegeben hat, corrigirt wird, so findet man z. B. für Wasserstoff anstatt 3,46 die Zahl 3,11, die schon dem Werthe 2,46 bedeutend näher liegt.

Endlich haben auch Dulong und Petit den Coëfficienten m von der absoluten Temperatur unabhängig gefunden. Wenn die von Winkelmann, Obermeyer und E. Wiedemann[3]) für die Temperaturcoëfficienten gefundenen Werthe von k, η und c in die Gleichung (8) eingesetzt werden, so ergeben sich auch nur ziemlich geringe, von der absoluten Temperatur abhängige Aenderungen in den Werthen von L, indem nämlich diese Werthe für atmosphärische Luft und Wasserstoff nur um $-0{,}14$, Kohlensäure $+0{,}04$, Aethylen $+0{,}13$ Proc. für 1^0 C. erhöht werden.

Der in die Gleichung (8) eingehende Zahlencoëfficient N lässt sich folgendermassen bestimmen. Man setze $x' = \log 1/(1-y)$

1) Dulong u. Petit, Ann. de chim. et de phys. 7. p. 225—264 u. 337—367. 1817.

2) Stefan, Wien. Ber. 79. II. p. 1. 1879.

3) Siehe Theorie der Gase von O. E. Meyer, p. 101 u. 201. 1877.

und entwickele ϑ' und w' in Reihen nach aufsteigenden Potenzen von y:

$$\vartheta' = 1 + b_1 y + b_2 y^2 + \cdots, \qquad w' = a_1 y + a_2 y^2 + \cdots$$

Die Grenzbedingungen sind:

$$\vartheta' = 1 \text{ und } w' = 0 \text{ für } y = 0,$$
$$\vartheta' = 0 \text{ und } w' = 0 \text{ für } y = 1.$$

Werden nach und nach mehrere Glieder der Reihen für ϑ' und w' in die Gleichungen (7) eingesetzt, so ergeben sich für b_1 die folgenden Convergenten:

$$-1, \quad -0{,}6667, \quad -0{,}5902, \quad -0{,}5642, \quad -0{,}5539, \ldots$$

Die so nacheinander gefundenen Werthe von b_1 convergiren nahezu gegen $-0{,}548\ldots$ Nun ist:

$$-N = \left[\frac{d\vartheta'}{dx'}\right]_{x'=0} = \left[\frac{d\vartheta'}{dy}\right]_{y=0} = b_1,$$

also:
$$N = 0{,}548\ldots$$

Für die atmosphärische Luft bei gewöhnlichem Drucke und 0° haben ferner die übrigen in (8) eingehenden Coëfficienten die folgenden Werthe:

$$g = 981, \qquad \varrho = 0{,}001\,294, \qquad \eta = 0{,}000\,19, \qquad k = 0{,}000\,050.$$
$$c = 0{,}238,$$

woraus folgt:
$$L = 0{,}000\,096 \,.\, H^{-\frac{1}{4}} \vartheta_0^{\frac{5}{4}}.$$

Durch Versuche, deren Einzelheiten ich hier übergehe, habe ich für eine Messingplatte von 11 cm im Quadrat:

$$L = 0{,}000\,125\, H^{-\frac{1}{4}} \vartheta_0^{\frac{5}{4}}$$

gefunden. Da der Coëfficient für eine unendlich breite Platte merklich kleiner werden wird, so muss auch diese Probe für die Richtigkeit der Theorie als genügend betrachtet werden.

Wenn also der Exponent b der Dulong'schen Formel gleich $\frac{5}{4}$ gesetzt wird, und wenn ferner das Stefan'sche Emissionsgesetz angenommen wird, so wird die Erkaltungsgeschwindigkeit eines in der Luft aufgehängten Körpers durch:

$$(9) \qquad -\frac{dT}{dt} = \frac{q\sigma}{mc}(T^4 - T_0^4) + \frac{q\lambda}{mc}(T - T_0)^{\frac{5}{4}}$$

ausgedrückt werden können, wo T und T_0 die absoluten Temperaturen des Körpers und der Umgebung, m die

Masse, c die Wärmecapacität, q die Oberfläche des Körpers und σ und λ constante Coëfficienten sind.

Bei schwächeren Erwärmungen kann die Ausstrahlung mit $T - T_0 = \vartheta$ proportional angenommen werden, und die Formel reducirt sich alsdann auf:

$$-\frac{d\vartheta}{dt} = h\,\vartheta(1 + \eta\,\vartheta^{\frac{1}{4}}), \tag{10}$$

wo h und η Constanten sind. Wird $\vartheta = \vartheta_0$ für $t = 0$ gesetzt, so ergibt sich hieraus:

$$t = \frac{4}{h}\log\frac{\vartheta^{-\frac{1}{4}} + \eta}{\vartheta_0^{-\frac{1}{4}} + \eta}. \tag{11}$$

Als Beispiel von der Anwendbarkeit dieser Formel theile ich einen mit einem mit Quecksilber gefüllten Cylinder von gefirnisstem Messingblech angestellten Erkaltungsversuch mit. Der Cylinder war horizontal aufgehängt, die Länge desselben betrug 15,85 cm, der Durchmesser 3,82 cm. Der Wasserwerth wurde gleich 83 g Wasser gefunden. Die Temperatur wurde auf einem in $^1/_{10}$ Grade eingetheilten Thermometer abgelesen. Die Beobachtungen waren:

$\vartheta =$	12,9°,	9,9°,	6,9°	2,4°,	1,4°
$t =$	0 ,	496,	1207,	3473,	4733 Sec.
$t_{(\text{ber.})} =$	0 ,	499,	1208,	3470,	4733 „

Die berechneten Werthe von t entsprechen $h = 0{,}000\,246\,3$, $\eta = 0{,}63$.

Noch weiter kann die Formel für die Erkaltungsgeschwindigkeit reducirt werden in den Fällen, wo die Wärmeabgabe durch Strahlung nur gering ist gegen diejenige durch Leitung. Man erhält alsdann:

$$-\frac{d\vartheta}{dt} = l\,\vartheta^{\frac{5}{4}}, \tag{12}$$

mit nur einer Constante l, und daraus:

$$t = \frac{4}{l}(\vartheta^{-\frac{1}{4}} - \vartheta_0^{-\frac{1}{4}}). \tag{13}$$

Diese Formel findet besonders bei kleineren Körpern mit metallischer Oberfläche eine gute Anwendung. Die Grösse eines Körpers übt nämlich einen grossen Einfluss auf den

Coëfficienten der äusseren Wärmeleitung aus, was ich an einigen Beispielen zeigen werde. Es wird hieraus zugleich eine Erklärung der grossen Unterschiede in den von verschiedenen Beobachtern gefundenen Werthen des Coëfficienten der äusseren Wärmeleitung hervorgehen.

Bei der Berechnung meiner theils mit Thermometern, theils mit Thermoelementen ausgeführten Versuche bin ich von dem von Graetz [1]) für das Glas angegebenen Emissionscoëfficient $\sigma = 1{,}085 \cdot 10^{-12}$ ausgegangen. Durch eigene Versuche habe ich diesen Coëfficienten, wenn derjenige des Glases als Einheit genommen wird, für gefirnisstes Messing gleich 0,79, für blankes Messing gleich 0,11 gefunden. Für alle rein metallische, polirte Oberflächen wurde sehr nahe derselbe Coëfficient gefunden, doch bildeten das Antimon und das Wismuth in dieser Beziehung merkliche Ausnahmen, indem diese Metalle 3- bis 4 mal mehr als die anderen ausstrahlten.

Die Beobachtungen ergaben folgende Werthe des Coëfficienten λ (Gleich. 9):

Horizontal aufgehängte Cylinder:

1.	Durchmesser	3,82 cm,	Länge	15,85 cm,	$\lambda =$	0,000 069
2.	„	1,5 „	„	23,8 „	$\lambda =$	0,000 090
3.	„	0,46 „	„	800 „	$\lambda =$	0,000 166

Kugeln:

1.	Durchmesser	10,64 cm,	$\lambda =$	0,000 055
2.	„	4,74 „	$\lambda =$	0,000 074.

Die Kugeln waren hohl, und die Beobachtungen wurden sowohl mit den leeren als mit den mit Quecksilber gefüllten Kugeln angestellt. Ebenso wurden Versuche mit einem 6 cm langen Stück der einen Messingstange angestellt, und als nachher der Cylinder ausgebohrt und mit einem Messingpfropfen verschlossen war, wurden die Versuche wiederholt. Obschon in dieser Weise sehr verschiedene Erkaltungsgeschwindigkeiten bei ungeänderter Oberfläche erhalten wurden, so zeigte sich doch keine Aenderung in der äusseren Wärmeleitung. Es ist dieses Resultat von Belang für alle über die

1) Graetz, Wied. Ann. **11**. p. 913. 1880.

innere Wärmeleitung der Metalle ausgeführten Versuche, da bei diesen immer vorausgesetzt wird, dass die Wärmeabgabe an die Umgebungen bei derselben Temperatur dieselbe sei, es sei die Temperatur des erwärmten Körpers constant oder variabel. Diese Frage kann nur durch Versuche beantwortet werden, denn es wäre aus theoretischen Gründen recht wohl möglich, dass die Erkaltungsgeschwindigkeit selbst auf die äussere Wärmeleitung einen Einfluss ausüben werde können. Man wird sich zum Beispiel einen erwärmten, von einem schlechten Wärmeleiter umgebenen Körper in irgend einer Weise so schnell abgekühlt denken können, dass derselbe sogar Wärme von der im voraus erwärmten Umgebung empfangen werde. Wenn der Körper von der Luft umgeben wäre, würden indessen gleichzeitig stärkere Strömungen entstehen, wodurch die entgegengesetzte Wirkung herbeigeführt würde.

Nach Beendigung dieser Voruntersuchungen wurden die Stangen, mit Ausnahme der Magnesiumstange, galvanoplastisch mit Nickel überzogen. Leider ging die Antimonstange beim Putzen auf der Drehbank entzwei, und von der Zinnstange war bei den früheren Versuchen so viel abgeschnitten, dass die Länge derselben sich unzureichend zeigte. Es blieben also nur neun Stangen für die folgenden Versuche übrig.

Die Versuche wurden in folgender Weise ausgeführt. Das eine Ende der zu untersuchenden Stange war an den kleinen Erwärmungsapparat, welcher mir früher bei den Bestimmungen der Wärmecapacitäten gedient hatte, angebracht. Der Apparat enthielt Alkohol, welcher mittelst einer Lampe im Sieden erhalten wurde. Die drei Decimeter über der Tischplatte horizontal angebrachte Stange war mittelst mehrerer Schirme sowohl gegen den Erwärmungsapparat, als gegen seitliche Luftzüge geschützt. Wenn nach Verlauf von gegen fünf Stunden die Temperatur der Stange sich stationär zeigte, wurden die Temperaturen der verschiedenen Löcher der Stange der Reihe nach mittelst eines einzigen Thermoelementes gemessen. Die Drähte des aus einem 0,2 mm dicken Neusilberdraht und einem 0,1 mm dicken Kupferdraht bestehenden Thermoelementes waren an dem einen Ende neben

einander gelegt und an der Spitze zusammengelöthet. Sie waren beide bis an die Spitze, welche bis zur Mitte des Loches eingesteckt wurde, von einander isolirt. Ein kleiner Tropfen Oel war im voraus in alle Löcher eingebracht. Die beiden anderen Drahtenden des Thermoelementes waren mit den zum Galvanometer und zu dem Messdrahte führenden Leitungen verbunden, und die beiden Verbindungsstellen waren in zwei auf dem Tisch stehenden Gläsern mit Quecksilber angebracht. Im übrigen wurden die Messungen auf dieselbe Weise wie früher ausgeführt. 57,7 mm des Messdrahtes entsprachen bei einem Widerstande von 112 S.-E. 1° C.

Nach beendigter Messung der Temperaturen der Löcherreihe wurde die Stange gleichförmig bis auf eine hinlängliche hohe Temperatur erwärmt, wonach sie wieder, an zwei seidenen Faden aufgehängt, an den früheren Ort zurückgeführt wurde, während hier alles unverändert blieb. Nur befand sich jetzt die Stange ausserhalb des vor dem Erwärmungsapparat angebrachten Schirmes, und die dadurch entstandene Oeffnung in dem Schirme war verstopft. Das Thermoelement wurde in eines der Löcher der Stange angebracht, und die Beobachtungen gingen jetzt darauf aus, die Zeitmomente, wenn die Temperatur gewisse feste Punkte des Messdrahtes passirte, zu bestimmen.

Aus den folgenden Beobachtungen über die Erkaltung wird hervorgehen, dass die Gleichung (13), die nur eine einzige Constante enthält, zur Berechnung der Beobachtungen vollkommen genügt. Wenn also die in den Einheiten des Messdrahtes gemessene Temperatur mit u bezeichnet wird, so erhalten wir für die Erkaltungsversuche die einfache Gleichung:

$$t = \frac{4}{l}\left(u^{-\frac{1}{4}} - u_0^{-\frac{1}{4}}\right), \tag{14}$$

während die den bei stationären Temperaturen angestellten Versuchen entsprechende Differentialgleichung in:

$$\frac{1}{a}\frac{d^2u}{dx^2} = l' u^{\frac{1}{4}} \tag{15}$$

übergeht, wo wie früher $a = (c\delta/k)$ ist. Die beiden Constanten l' und l verhalten sich wie der cylindrische Theil

der Oberfläche der Stange zu der ganzen Oberfläche derselben. Wenn d der Durchmesser, L die Länge der Stange ist, so ist also $l' : l = 1 : (1 + d/2L)$.

Die Löcher, deren Temperaturen gemessen wurden, waren von dem freien Ende der Stange um 1, 3, 5 ... cm entfernt. Die gemessenen Temperaturen seien u_1, u_3, u_5 ...

Wenn die Stange um soviel verlängert gedacht wird, dass die cylindrische Oberfläche um den Flächeninhalt der Endfläche vergrössert wird, und die Endfläche der verlängerten Stange als für die Wärme undurchdringlich angenommen wird, so würde die Wärmeabgabe der Stange nahezu dieselbe werden. Wird die Verlängerung durch ε bezeichnet, so ist also $\varepsilon = \frac{1}{4} d = 0{,}375$, indem d für alle Stangen gleich 1,5 cm ist.

Wir erhalten demnach:

$$\frac{du}{dx} = 0 \text{ für } x = -\varepsilon,$$

wenn der Anfangspunkt der Coordinate in die wirkliche Endfläche der Stange gelegt wird. Aus der Gleichung (15) ergibt sich jetzt:

$$\frac{du}{dx} = al' \int_{-\varepsilon}^{x} u^{\frac{5}{4}} dx,$$

und durch Integration dieser Gleichung:

$$\int_{2n-1}^{2n+1} \frac{du}{dx} dx = u_{2n+1} - u_{2n-1} = al' \left[2 \int_{-\varepsilon}^{2n+1} u^{\frac{5}{4}} dx + \int_{2n-1}^{2n+1} u^{\frac{5}{4}} (2n - 1 - x)\, dx \right].$$

Die letzteren Integrale können in Summen verwandelt werden. Es sei:

$$s_1 = (1 + \tfrac{1}{2}\varepsilon)\, u_1^{\frac{5}{4}}, \quad s_{2n-1} = s_1 + u_3^{\frac{5}{4}} + u_5^{\frac{5}{4}} + \cdots u_{2n-1}^{\frac{5}{4}};$$

man erhält alsdann mit grosser Annäherung:

$$u_{2n+1} - u_{2n-1} = 4\, al' \left[s_{2n-1} + \tfrac{1}{12} \left(u_{2n+1}^{\frac{5}{4}} - u_{2n-1}^{\frac{5}{4}} \right) \right].$$

Wird hier $n = 1, 2, 3 \ldots m$ gesetzt, so ergibt sich durch die Summation dieser m Gleichungen:

$$u_{2m+1} - u_1 = 4\, al'\, S_{2m-1},$$

$$\text{wo } S_{2m-1} = s_1 + s_3 + \cdots s_{2m-1} + \tfrac{1}{12}\left(u_{2m+1}^{\frac{5}{2}} - u_1^{\frac{5}{2}}\right)$$

gesetzt ist.

Die Ausführung der Berechnung wird sogleich beispielsweise erleutert werden.

Blei. Die Temperatur des Locals $\vartheta = 3{,}1^0$ C.

Der Widerstand im Stromkreise des Messdrahtes $W =$ 112 S.-E.

Die Länge der Stange $L = 23{,}7$ cm.

1. Der Erwärmungsversuch bei stationärem Temperaturzustande ergab die folgenden, den u_1, u_3, u_5 ... entsprechenden Temperaturen:

$u = 315,\ 324,\ 340,\ 364,\ 399,\ 439,\ 489,\ 558$ mm.

Die Berechnung wird nach dem folgenden Schema ausgeführt:

	u	$u^{\frac{5}{2}}$	s	S	$4al'$
1	315	1327	1576	1580	0,005 7
3	324	1375	2951	4538	0,005 5
5	340	1460	4411	8960	0,005 5
7	364	1590	6001	14977	0,005 6
9	399	1783	7784	22780	0,005 44
11	439	2009	9798	32597	0,005 34
13	489	2300	12093	44724	0,005 43
15	558	2712	—	—	—
—	708	—	—	130156	0,005 440

Die erste Verticalreihe gibt die Entfernung vom Stabende in Centimetern an, die folgenden Reihen enthalten u_1, u_3, ..., $u_1^{\frac{5}{2}}$, $u_3^{\frac{5}{2}}$, ... u. s. w. Die letzte Reihe enthält die Quotienten $(u_3 - u_1)/S_1$, $(u_5 - u_1)/S_3$, ..., welche die den nacheinander beobachteten Temperaturen u_3, u_5, ... entsprechenden Werthe von $4al'$ angeben. Als der endliche Werth von $4al'$ wird der Quotient:

$$\frac{u_1 + u_3 + \ldots u_{15} - 8u_1}{S_1 + S_3 + \ldots S_{13}} = \frac{708}{130\,156} = 0{,}005\,440$$

angenommen.

2. Der unmittelbar darauf angestellte Erkaltungsversuch ergab für:

$u =$	600,	500,	400,	300 mm
$t =$	0,	114,	264,	463 Sec.
$t_{(\text{ber.})} =$	0,	114,	261,	463 „

Die Berechnung von t ist mittelst der Gleichung (14) ausgeführt, indem $l = 0{,}000\,330\,4$ gesetzt ist. Diesem Werthe von l entspricht $l' = 0{,}000\,320\,3$, also ist:

$$4a = \frac{0{,}005\,440}{0{,}000\,320\,3} = 16{,}98$$

bei ungefähr 10° C.

Die nach meiner ersten Methode ausgeführten Versuche ergaben $4a = 16{,}84$ bei 19° C.

Messing (roth). $\vartheta = 2{,}2°$, $W = 62$ S.-E., $L = 23{,}8$.

1. $u = 366,\ 372,\ 378,\ 386,\ 400,\ 419,\ 438,\ 461,$

woraus: $4al' = 0{,}001\,974.$

2. $u = 600,\ 500,\ 400,\ 300,$

$t = 0,\ 237,\ 549,\ 971,$

$t_{(\text{ber.})} = 0,\ 239,\ 547,\ 970,$

$l = 0{,}000\,157\,6$, $l' = 0{,}000\,152\,8$,

$4a = 12{,}92$ bei 16° (früherer Versuch 12,02 bei 21°).

Neusilber. $\vartheta = 2{,}9°$, $W = 62$ S.-E., $L = 23{,}8$.

1. $u = 361,\ 377,\ 396,\ 434,\ 488,\ 545,\ 635,$

woraus: $4al' = 0{,}006\,836.$

2. $u = 600,\ 500,\ 400,\ 300,$

$t = 0,\ 237,\ 539,\ 955,$

$t_{(\text{ber.})} = 0,\ 236,\ 539,\ 956.$

$l = 0{,}000\,160\,0$, $l' = 0{,}000\,155\,1$,

$4a = 44{,}07$ bei 17° (früherer Versuch 42,80 bei 19°).

Cadmium. $\vartheta = 3{,}4°$, $W = 62$ S.-E., $L = 23{,}8$.

1. $u = 368,\ 372,\ 380,\ 392,\ 409,\ 429,\ 454,$

woraus: $4al' = 0{,}002\,272.$

2. $u = 600,\ 500,\ 400,\ 350,\ 300,\ 250,\ 200,$

$t = 0,\ 138,\ 326,\ 439,\ 578,\ 743,\ 961,$

$t_{(\text{ber.})} = 0,\ 142,\ 325,\ 439,\ 576,\ 745,\ 962,$

$l = 0{,}000\,265\,6$, $l' = 0{,}000\,257\,5$,

$4a = 8{,}82$ bei 17° (früherer Versuch 8,927 bei 24°).

Kupfer. $\vartheta = 4{,}3°$, $W = 62$ S.-E., $L = 23{,}8$.

1. $u = 331,\ 331,\ 333,\ 337,\ 342,\ 347,\ 352,\ 359,$

woraus: $4al' = 0{,}000\,656.$

2. $u = 600,\ 500,\ 400,\ 350,\ 300.\ 250,$
$t = 0,\ 251,\ 592,\ 805,\ 1047,\ 1358,$
$t_{(ber.)} = 0,\ 259,\ 592,\ 801,\ 1050,\ 1358,$
$l = 0{,}000\,145\,6.\quad l' = 0{,}000\,141\,2,$
$4a = 4{,}65$ bei 16^0 (früherer Versuch 4,43 bei 19^0).

Messing (gelb). $\vartheta = 3{,}2^0,\quad W = 62$ S.-E., $L = 25{,}2.$

1. $u = 341,\ 345,\ 353,\ 365,\ 380,\ 400,\ 424,\ 450,$
woraus: $4al' = 0{,}002\,420.$
2. $u = 600,\ 500,\ 400,\ 300,$
$t = 0,\ 237,\ 538,\ 962,$
$t_{(ber.)} = 0,\ 236,\ 539,\ 956,$
$l = 0{,}000\,160\,0,\quad l' = 0{,}000\,155\,3,$
$4a = 15{,}58$ bei 17^0 (früherer Versuch 13,73 bei 20^0).

Wismuth. $\vartheta = 1{,}6^0,\quad W = 112$ S.-E., $L = 21{,}4.$

1. $u = 127,\ 138,\ 163,\ 202,\ 255,\ 329,\ 439,$
woraus: $4al' = 0{,}02323.$
2. $u = 500,\ 400,\ 300,\ 250,\ 200,$
$t = 0,\ 130,\ 317,\ 442,\ 601,$
$t_{(ber.)} = 0,\ 134,\ 318,\ 442,\ 601,$
$l = 0{,}000\,362\,4,\quad l' = 0{,}000\,350\,1,$
$4a = 66{,}35$ bei 7^0 (früherer Versuch 69,10 bei 0^0).

Eisen. $\vartheta = 4^0,\quad W = 62$ S.-E., $L = 23{,}7.$

1. $u = 348,\ 354,\ 364,\ 378,\ 396^1),\ 418,\ 444{,}5^1),\ 476.$
woraus: $4al' = 0{,}002\,793.$
2. $u = 450,\ 400,\ 350,\ 291,$
$t = 0,\ 184,\ 409,\ 677,$
$t_{(ber.)} = 0,\ 185,\ 402,\ 678,$
$l = 0{,}000\,140\,0,\quad l' = 0{,}000\,135\,7,$
$4a = 20{,}58$ bei 18^0 (früherer Versuch 20,24 bei 19^0).

1) Diese beiden Temperaturen sind wegen Verstopfung der Löcher nicht beobachtet, sondern durch Interpoliren berechnet.

Aus den durch die Erkaltungsversuche für die verschiedenen Stangen gefundenen Werthen von l' kann durch Multiplication mit $\frac{1}{4}dc\delta$ (d der Durchmesser der Stange, c die Wärmecapacität, δ die Dichtigkeit) die $u = 1$ entsprechende Wärmemenge, welche von jedem Quadratcentimeter Oberfläche der Stange in einer Secunde abgegeben wird, berechnet werden. Wenn der Centigrad als Einheit genommen wird, so muss der so gefundene Coëfficient noch mit $57{,}7^{\frac{1}{4}}$ für $W = 112$ S.-E. oder mit $31{,}94^{\frac{1}{4}}$ für $W = 62$ S.-E. multiplicirt werden.

Die in dieser Weise 1° C. entsprechenden, für die verschiedenen Stangen berechneten Coëfficienten sind:

Blei	0,000 114,	Wismuth . . .	0,000 106,
Cadmium .	0,000 111,	Messing (roth)	0,000 103,
Aluminium	0,000 109,	Messing (gelb)	0,000 100,
Zinn	0,000 109,	Kupfer	0,000 100,
Neusilber	0,000 107,	Eisen	0,000 099.

Die Uebereinstimmung dieser Zahlen muss als befriedigend betrachtet werden, da theils die Erkaltungsversuche nicht unter ganz identischen äusseren Bedingungen angestellt wurden, theils die vernickelten Oberflächen auch nicht vollkommen gleich waren. Es hatte z. B. die Bleistange augenscheinlich die schlechteste Politur. Namentlich geht hieraus hervor, dass sich die Coëfficienten nicht nach den Erkaltungsgeschwindigkeiten der Stangen ordnen, indem z. B. die Wismuthstange, welche von allen Stangen am schnellsten erkaltet, die Mitte der Reihe einnimmt. Es bestätigt sich also auch bei diesen Versuchen, dass die Erkaltungsgeschwindigkeit selbst auf die äussere Wärmeleitung keinen merklichen Einfluss ausübt.

Die Uebereinstimmung der gefundenen Werthe von a mit den aus den früheren Versuchen hervorgegangenen muss auch für alle Stangen, mit Ausnahme der einen Messingstange, als befriedigend angesehen werden. Ich betrachte jedoch die nach meiner ersten Methode gefundenen Resultate als die genauesten. In Bezug auf die Wismuthstange, für welche eine Correction angebracht werden sollte, geben

die letzteren Versuche einen um 4 Proc. kleineren Werth für a, welche Correction ich in die folgende Tabelle einführen werde. Diese Tabelle enthält also die nach meiner ersten Methode gefundenen Beobachtungsresultate mit der besagten Correction für das Wismuth.

	k_0	k_{100}	$\varkappa_0 \cdot 10^5$	$\varkappa_{100} \cdot 10^5$	$\frac{k_0}{\varkappa_0}$	$\frac{k_{100}}{\varkappa_{100}} : \frac{k_0}{\varkappa_0}$
Kupfer	0,7198	0,7226	45,74	33,82	1574	1,358
Magnesium . . .	0,3760	0,3760	24,47	17,50	1537	1,398
Aluminium . . .	0,3435	0,3619	22,46	17,31	1529	1,367
Messing (roth) .	0,2460	0,2827	15,75	13,31	1562	1,360
Cadmium . . .	0,2200	0,2045	14,41	10,18	1527	1,315
Messing (gelb) .	0,2041	0,2540	12,62	11,00	1617	1,428
Eisen	0,1665	0,1627	10,37	6,628	1605	1,530
Zinn	0,1528	0,1423	9,346	6,524	1635	1,334
Blei	0,0836	0,0764	5,141	3,602	1627	1,304
Neusilber . . .	0,0700	0,0887	3,766	3,632	1858	1,314
Antimon	0,0442	0,0396	2,199	1,522	2011	1,294
Wismuth . . .	0,0177	0,0164	0,929	0,630	1900	1,372

Wenn man die obigen und die von verschiedenen anderen Beobachtern gefundenen Werthe des absoluten Leitungsvermögens der Metalle für die Wärme zusammenhält, so wird man leider die grössten Nichtübereinstimmungen antreffen. Gerade bei den neueren Messungen von Tait[1]) und H. F. Weber[2]), die ebenso das Leitungsvermögen für Electricität bestimmt haben, treten diese Nichtübereinstimmungen am schärfsten hervor. So findet z. B. Weber das Verhältniss $k_0/\varkappa_0$ für Kupfer gleich 2007, für Wismuth gleich 1288, während ich für Kupfer 1574 (nach der zweiten Methode 1500) und für Wismuth 1900 gefunden habe. Da indessen sowohl Tait als Weber ihre Mittheilungen nur als vorläufige bezeichnet haben, würde es voreilig sein, auf die möglichen Ursachen der Nichtübereinstimmungen hier einzugehen.

Aus den in obiger Tabelle enthaltenen Resultaten meiner Beobachtungen geht hervor:

1) Tait, Trans. Roy. Soc. of Edinb. 1878. p. 717.
2) F. Weber, Berl. Monatsber. 1880. p. 457.

Erstens für die besser leitenden Metalle eine Bestätigung des Gesetzes von Wiedemann und Franz, indem für diese Metalle das Verhältniss der beiden Leitungsvermögen für Wärme und Electricität sowohl bei 0° als bei 100° nahezu constant ist. Dagegen wächst dieses Verhältniss für die schlechteren Leiter der Metalle stark mit abnehmendem Leitungsvermögen, wodurch anscheinend der Uebergang zu den nichtmetallischen Leitern, bei welchen bekanntlich das erwähnte Verhältniss noch weit grösser ist, vermittelt wird.

Zweitens zeigt sich bei allen Metallen (das Eisen ausgenommen), dass das Verhältniss $k_{100}/\varkappa_{100} : k_0/\varkappa_0$ constant und nahezu gleich 1,367 ist. Man wird also für die der absoluten Temperatur T entsprechenden Leitungsvermögen k und $\varkappa$ für Wärme und Electricität

$$\frac{k}{\varkappa} = T \times \text{Constans},$$

haben, ein Gesetz, das sogar noch allgemeiner gültig zu sein scheint als das vorige, indem auch Neusilber, Antimon und Wismuth sich in dieser Beziehung wie die übrigen Metalle verhalten. In sehr auffallender Weise bestätigt sich das Gesetz bei Neusilber und Messing, bei welchen die beiden Leitungsvermögen für Wärme und Electricität sich mit der Temperatur ganz unregelmässig ändern. Dasselbe gilt in geringerem Grade für das Aluminium.

Ich hatte schon im Jahre 1872[1]) die Vermuthung ausgesprochen, dass „das Verhältniss zwischen der Leitungsfähigkeit eines reinen Metalles für die Wärme und die Electricität proportional sei der Temperatur, vom absoluten Nullpunkte an gerechnet". Dass dieses Gesetz auch für Legirungen gültig sei, hatte ich damals nicht gewagt anzunehmen. Ich kann jetzt in Betreff der weiteren Folgerungen, die aus diesem Gesetz abgeleitet werden können, auf die citirte Abhandlung verweisen, doch muss bemerkt werden, dass das nach den damals bekannten Versuchen bestimmte Verhältniss $k/\varkappa$ dort viel zu hoch ausgefallen ist.

1) Lorenz, Pogg. Ann. **147.** p. 429. 1872.

Es würde vielleicht jetzt nicht ganz ohne Interesse sein, zu versuchen, noch in Bezug auf die Theorie einen Schritt weiter zu gehen.

Man denke sich den folgenden Versuch angestellt. Ein Metalldraht wird in sehr viele kleine Stücke von der Länge l, ein anderer gleich dicker Draht von einem anderen Metalle in Stücke von der Länge l' zerschnitten. Diese Drahtstücke werden abwechselnd an einander gelöthet, und der so gebildete Draht wird in einen Stromkreis eingeschaltet. Durch den Strom entsteht ausser einer Wärmeentwickelung im ganzen Drahte auch eine besondere Wärmeentwickelung in der einen Hälfte der Löthstellen und eine Wärmeabsorption in der anderen Hälfte derselben. Es seien die endlichen stationären Temperaturen dieser Löthstellen T_0 und T_0', wo $T_0 > T_0'$ ist.

In den Löthstellen sind ferner thermoelectromotorische Kräfte vorhanden, welche infolge der mechanischen Wärmetheorie genau durch $-ET_0$ und $+ET_0'$ ausgedrückt werden können, wo E eine Constante ist, und für beide Metalle vorausgesetzt wird, dass kein thermoelectrischer Unterschied zwischen zwei ungleich erwärmten Stellen desselben Metalles stattfindet. Das electrische Potential wird alsdann beim Durchgang des Stromes durch zwei aufeinanderfolgende Löthstellen um $E(T_0 - T_0')$ verringert. Ausserdem wird noch ein Verlust an Potential durch den Widerstand der Drahtstücke entstehen, allein wenn die Stücke hinlänglich klein sind, kann dieser Verlust vernachlässigt werden.

Unter derselben Voraussetzung können auch die Temperaturen T und T' in einem Punkte in einem der Stücke l und l' durch

$$T = T_0 + ax + bx^2, \quad T' = T_0' + a'x + b'x^2$$

ausgedrückt werden, wobei x von der am nächsten links liegenden Löthstelle gerechnet wird. Da das Ende des einen Drahtstückes die gleiche Temperatur mit dem Anfangspunkte des anderen Stückes haben muss, so ist:

$$T_0' = T_0 + al + bl^2 \text{ und } T_0 = T_0' + a'l' + b'l'^2.$$

Ferner geben die Löthstellen bei dem stationären Zustande ebenso viel Wärme ab, wie sie empfangen. Die

von dem Strome an die Löthstellen abgegebenen Wärmemengen sind, der mechanischen Wärmetheorie zufolge, $AiET_0$ und $-AiET_0'$, wenn A die der Arbeitseinheit entsprechende Wärmemenge und i die Stromstärke ist. Sind ferner k und k' die Wärmeleitungsvermögen der beiden Metalle, q der Durchschnitt des Drahtes, so folgt:

$$AiET_0 = -kq\left[\frac{dT}{dx}\right]_{x=0} + k'q\left[\frac{dT'}{dx}\right]_{x=l'},$$

$$-AiET_0' = -k'q\left[\frac{dT'}{dx}\right]_{x=0} + kq\left[\frac{dT}{dx}\right]_{x=l}.$$

Durch Subtraction dieser beiden Gleichungen erhält man, mit Benutzung der oben gegebenen Gleichung:

$$AiE(T_0 + T_0') = 2q(T_0 - T_0')\left(\frac{k}{l} + \frac{k'}{l'}\right).$$

Der beim Durchgange des Stromes durch zwei an einander liegenden Löthstellen entstandene Verlust an Potential kann also durch:

$$E(T_0 - T_0') = AiE^2\frac{\overline{T}}{q\left(\frac{k}{l} + \frac{k'}{l'}\right)}$$

ausgedrückt werden, wo $\overline{T} = \frac{1}{2}(T_0 + T_0')$ die mittlere Temperatur der Löthstellen ist.

Es leuchtet hiernach ein, dass die thermoelectrischen Kräfte für sich Widerstände hervorbringen, welche dem gewöhnlichen Widerstandsgesetze folgen, indem nach den letzteren der Potentialverlust gleich $i\,(l + l')/q\varkappa$ sein würde, wenn durch $\varkappa$ das scheinbare Leitungsvermögen des ganzen Drahtes bezeichnet wird. Der Draht verhält sich also in unserem Versuche, als ob das Leitungsvermögen desselben:

$$\varkappa = \frac{\left(\frac{k}{l} + \frac{k'}{l'}\right)(l + l')}{AE^2\overline{T}}$$

wäre.

Wir wollen uns ferner denken, dass derselbe Draht ohne Strom an dem einen Ende erwärmt, an dem anderen Ende erkaltet wird, während er übrigens von vollkommenen Wärmeisolatoren umgeben ist. Es seien T_0, T_1, T_2 die

Temperaturen von drei an einander liegenden Löthstellen. Man hat alsdann:

$$k\frac{T_0-T_1}{l}=k'\frac{T_1-T_2}{l'}=\bar{k}\frac{T_0-T_2}{l+l'},$$

wenn k das scheinbare Wärmeleitungsvermögen des Drahtes darstellt. Es folgt hieraus:

$$\bar{k}=\frac{l+l'}{\frac{l}{k}+\frac{l'}{k'}} \quad \text{und} \quad \frac{\bar{k}}{\varkappa}=\frac{AE^2\overline{T}}{\left(\frac{k}{l}+\frac{k'}{l'}\right)\left(\frac{l}{k}+\frac{l'}{k'}\right)}.$$

Die letztere Gleichung gibt also das aus den Versuchen abgeleitete Verhältniss zwischen den beiden scheinbaren Leitungsvermögen für Wärme und Electricität.

Jeder Körper ist in seinem Inneren discontinuirlich. Es sind innere Grenzflächen vorhanden, in welchen man zugleich die Gegenwart von thermoelectrischen Kräften oder nach einer neueren Betrachtungsweise von electrischen Doppelschichten annehmen muss. Ein electrischer Strom muss deshalb bei dem Durchgange durch einen Körper dieselben Wirkungen wie in dem oben beschriebenen Versuche hervorbringen. So wie hier spielt ein eigentlicher electrischer Widerstand gegen denjenigen, welcher von dem Durchgang des Stromes durch die electrischen Doppelschichten herrührt, keine Rolle, und es ist eigentlich kein Grund vorhanden, einen besonderen Widerstand anzunehmen. Die Electricität wird sich also frei, ohne Potentialänderung, längs einer Doppelschicht bewegen können, und erst bei dem Durchgange durch eine Doppelschicht wird eine Aenderung in das electrische Potential eintreten.

Ferner ist auch kein Grund mehr vorhanden, eine besondere Wärmeleitung anzunehmen, indem alle Temperaturunterschiede durch locale electrische Ströme sich ausgleichen werden müssen. Ebenso wie die Wärme als strahlende Wärme sich durch locale alternirende Ströme von derselben Art, wie die bei der Entladung einer Leydener Flasche entstehenden Ströme fortpflanzt, so pflanzt sich auch die Wärme als geleitete Wärme durch locale electrische

Ströme von derselben Art, wie die bei der Entladung einer galvanischen Batterie entstehenden Ströme fort.

Wir denken uns jetzt eine Linie durch den Körper gelegt. Diese Linie schneide drei aufeinanderfolgende Doppelschichten in den Punkten A, B, C. Es seien l und l' die Entfernungen zwischen A und B, B und C. Die Temperaturen seien in A und C T_0', in B T_0. Diese ungleichen Temperaturen veranlassen locale electrische Ströme, welche wahrscheinlicherweise durchschnittlich dieselbe Wärmemenge von B nach A wie von B nach C überführen werden. Wenn nun diese Wärmebewegung als Wärmeleitung aufgefasst wird, und wenn das Wärmeleitungsvermögen zwischen A und B durch k und zwischen B und C durch k' bezeichnet wird, so sind die von B nach A und C übergeführten Wärmemengen proportional mit $k\,(T_0 - T_0')/l$ und $k'\,(T_0 - T_0')/l'$ zu setzen. Wenn nun diese beiden Wärmemengen also gleich gross angenommen werden, so erhält man $k/l = k'/l'$ und demnach:

$$\frac{k}{\varkappa} = A\left(\frac{E}{2}\right)^2 \overline{T}.$$

Dieses Verhältniss ist also mit der absoluten Temperatur des Körpers proportional, was mit meinen Beobachtungsresultaten in Uebereinstimmung ist. Ferner geht aus den Beobachtungen hervor, dass das Verhältniss zwischen den beiden Leitungsvermögen für alle gut leitende Metalle dasselbe ist, also würde E für alle diese Metalle denselben Werth haben. Wenn $k_0/\varkappa_0 = 1500$ angenommen wird, so findet man $E = 30400$.

Die electromotorische Kraft der im Inneren des Körpers angenommenen electrischen Doppelschichten oder „der moleculare Potentialunterschied“ ist gleich ET. Dieselbe ist mit dem obigen Werthe von E ungefähr um 23 mal grösser als die bei der Berührung zwischen Kupfer und Neusilber entstandene electromotorische Kraft.

Da der moleculare Potentialunterschied für verschiedene Körper gleich gross ist, und da derselbe der absoluten Temperatur proportional ist, so liegt es nahe, diesen Potentialunterschied mit der absoluten Temperatur zu identificiren.

Man würde alsdann ein absolutes Maass für den Wärmegrad erhalten, indem 1^0 C. = E = 30400 sein würde.

Ich habe in meiner oben citirten Abhandlung darauf aufmerksam gemacht, dass ein electrischer Strom. welcher durch einen Körper geleitet wird, denselben nur bis zu einer gewissen, von dem Potentialunterschied $P_1 - P_0$ der Zu- und Ableitungsflächen abhängigen Temperatur erwärmen kann. Wenn T_0 die Temperatur eines Körpers ist und T_1 die höchste Temperatur, bis zu welcher der Strom den Körper erwärmen kann, so erhält man, wenn das obige absolute Maass für den Wärmegrad angenommen wird, die einfache Gleichung $P_1 - P_0 = T_1 - T_0$. Wenn also die Temperatur als ein molecularer Potentialunterschied aufgefasst wird, so kann man sagen, dass ein von einem electrischen Strom durchströmter Körper keinen grösseren molecularen Potentialunterschied durch den Strom wird erlangen können als denjenigen, welcher im voraus da war, plus den numerischen Werth des grössten electrischen Potentialunterschiedes in zwei an der Oberfläche des Körpers gelegenen Punkten.

Wenn die electromotorische Kraft eines Daniell'schen Elementes gleich 11.10^7 gesetzt wird, so ist die grösste Erwärmung, welche dieses Element erzeugen kann, ebenfalls gleich 11.10^7 absoluten Temperatureinheiten oder $11.10^7/30400$ = 3600 Centigrad. In meiner oben citirten Abhandlung hatte ich aus den damals bekannten mangelhaften Beobachtungen dafür den Werth 2780 Centigrad gefunden. Die grossen Aenderungen, welche in den damals von mir angenommenen numerischen Werthen jetzt gemacht werden müssen, haben auch meine Annahme über den Zusammenhang zwischen den Gesetzen der Electrolyse, der Wärmecapacitäten und der Wärme- und Electricitätsleitung modificiren müssen. Der thatsächliche Zusammenhang zwischen diesen Gesetzen ist folgender.

Bei dem Durchgange der Electricitätseinheit durch eine binäre Verbindung werden $N/9600$ g des Metalles an der negativen Electrode abgeschieden, wenn N die Atomzahl des Metalles bezeichnet. Die Erwärmung von N Grammen eines

Metalles um 1° C. erfordert ungefähr 6,4 Wärmeeinheiten oder $6{,}4 \times 42 . 10^6$ Energieeinheiten, und die Erwärmung um einen, nach der oben gegebenen Definition bestimmten, absoluten Grad erfordert $6{,}4 \times 42 . 10^6 / 30400 = 8800$ Energieeinheiten. Also erfordert die von der Electricitätseinheit abgeschiedene Menge von Metall $^{11}/_{12}$ Energieeinheiten, um um einen absoluten Grad erwärmt zu werden, während die Electricitätseinheit selbst eine Energieeinheit zur Erhöhung ihres Potentials um eine Einheit erfordert.

Ich will schliesslich noch die Aufmerksamkeit darauf hinlenken, dass meine oben entwickelte Ansicht über die Natur des electrischen Widerstandes, nach welcher electrische Ströme innerhalb begrenzter Kreise ohne Widerstand und ohne irgend einen Energieumsatz fortbestehen können, mit unserer Theorie des Magnetismus und des Diamagnetismus in genauer Verbindung steht, ja die nothwendige Grundlage derselben bildet.

Solche electrische Ströme repräsentiren eine gewisse kinetische electrische Energie. Betrachten wir zum Beispiel einen geschlossenen linearen, unendlich guten Leiter, dessen Inductionsconstante gleich C sei, und nähern wir diesem Leiter einen Magnetpol mit dem Magnetismus m, so ist:

$$C \frac{di}{dt} + m \frac{d\omega}{dt} = o,$$

wo i die inducirte Stromintensität und ω der Raumwinkel eines Kegels ist, dessen Spitze im Magnetpol liegt, und dessen Mantel den Stromleiter umhüllt. Wenn also ursprünglich kein Strom im Leiter vorhanden war, sodass $\omega = 0$ $i = 0$ entspricht, so ist:

$$Ci + m\omega = 0.$$

Die während der Bewegung des Magnetpoles ausgeführte Arbeit ist:

$$\int_o^{\omega} m\, i\, d\omega = \tfrac{1}{2} C i^2,$$

wodurch also die von dem Strome in diesem Leiter repräsentirte Energie bestimmt ist.

Betrachten wir einen unendlich guten körperlichen Leiter, so zeigt die Berechnung, dass durch äussere electromotorische Kräfte kein Strom im Inneren des Körpers, sondern nur in dessen Oberfläche erzeugt werden kann. Die innere Leitung spielt deshalb gar keine Rolle, und es zeigt sich so, dass die electrischen Ströme ebenso wie die statische Electricität nur Grenzflächenphänomene sind. Wenn ein Magnet einem solchen Körper genähert wird, so werden fortdauernde electrische Ströme in der Oberfläche erzeugt und der Körper verhält sich wie ein diamagnetischer Körper *v*. Ist der Körper eine Kugel mit dem Halbmesser *r*, und wird ein Magnetpol mit dem Magnetismus *m* in die Entfernung *a* vom Centrum der Kugel gebracht, so ist nach meiner Berechnung das magnetische Moment *M* der erzeugten electrischen Ströme durch $M = \frac{1}{2} m r^3 / a^2$ bestimmt, während die von diesen Strömen repräsentirte Energie gleich M^2 / r^3 ist.

Als Resultat sämmtlicher theoretischer Betrachtungen geht hervor, dass wir wahrscheinlicherweise im Inneren eines Körpers ausser den Massenbewegungen electrische Doppelschichten mit einem der Temperatur proportionalen Potentialunterschied und electrische Ströme als verschiedene Formen der Energie antreffen werden.

IV. *Ueber die Anwendung der Photometrie auf das Studium der Diffusionserscheinungen bei den Flüssigkeiten; von Sigmund v. Wroblewski.*

§ 1. Seit der im Jahre 1803 erfolgten Publication des Berthollet'schen Werkes,[1]) in welchem bereits behauptet

1) Berthollet: Essai de statique chimique. Paris 1803. Ich verdanke Hrn. Dr. A. Kossel in Strassburg, auf dieses interessante Werk aufmerksam gemacht worden zu sein. Aus dem IV. Capitel des 1. Theiles: „De la propagation de l'action chimique" geht unzweifelhaft hervor, dass Berthollet für seine Zeit sehr klare Anschauungen über den Vorgang der

wird, dass die Diffusion der Salzlösungen im Wasser nach demselben Gesetze wie die Fortpflanzung der Wärme in festen Körpern vor sich geht, und dabei der Versuch beschrieben wird, welcher 52 Jahre nachher von Fick zur Bestimmung der Diffusionsconstante des Kochsalzes benutzt wurde, hat man sehr oft versucht, eine exacte Methode zur Ermittelung der Diffusionsconstanten zu finden. Der Misserfolg der bisherigen Bemühungen ergibt sich am besten aus der nachstehenden Zusammenstellung der bis jetzt erhaltenen, im absoluten Maasse ausdrückbaren Zahlen in Bezug auf das Chlornatrium, dessen Diffusionsconstante im Wasser am öftersten gemessen worden ist. Diese Constante soll betragen:

nach	Graham [1])	bei	5° C.	88
„	„	„	9° C.	105
„	Fick [2])	—	—	116
„	„	„	15° C.	108
„	„	„	20° C.	131
„	Johannisjanz [3])	—	—	53
„	Schuhmeister [4])	„	10° C.	97

$\times 10^{-7} \cdot \frac{cm^2}{sec}$.

Diffusion gehabt hat. Der im Text gemeinte Versuch ist in seinem Werke folgenderweise beschrieben: „Lorsque l'eau agit sur un sel pour le dissoudre, la couche qui est contiguë au sel est d'abard dans un état de saturation plus avancé que celle qui lui est superposée, et ainsi de suite, jusqu'à la surface; il n'y a donc qu'une légère différence de saturation entre chaque couche“ ... p. 412. [Vgl. Fick in Pogg. Ann. **94.** 1855 p. 69 u. ff.]. Nachdem Berthollet wiederholentlich die Parallele zwischen den Diffusionsvorgängen und der Wärmeleitung gezogen hat, sagt er zum Schluss in Bezug auf die Diffusion der Salzlösungen: „L'analogie que j'ai indiquée entre les combinaisons du calorique et les autres combinaisons chimiques, vient se réunir ici à celle que nous observons entre la propagation de l'action chimique qui produit les dissolutions et celle de la chaleur qui tend à se mettre en équilibre dans les corps qui diffèrent par la température“. p. 428.

1) Nach der Berechnung von Stefan. Wien. Ber. **79.** p. 164. 1879.

2) Der erste von den angeführten drei Werthen ist von Maxwell (Encyclopedia Brit. 9. Aufl. **7.** p. 217; vgl. auch Sir W. Thomson **11.** p. 586), zwei übrige von Stefan (Wien. Ber. **78.** p. 970. 1878) berechnet worden.

3) Johannisjanz, Wied. Ann. **2.** p. 24. 1877.

4) für 10% Lösung Schuhmeister, Wien. Ber. **79.** p. 625. 1879.

Eine noch geringere Uebereinstimmung findet man, wenn man nach den Gesetzen fragt, denen diese Constante unterliegt. Während aus den Versuchen von Graham, Fick und Schuhmeister das Wachsen der Constante mit steigender Temperatur sich ergibt, zeigen die Versuche von Johannisjanz keine solche Abhängigkeit. Während H. F. Weber[1]) aus seinen Versuchen mit Zinksulfat die Schlussfolgerung zieht, dass die Diffusionsconstante mit steigender Concentration sehr langsam abnimmt und dass demzufolge in der Theorie der Diffusion „das Fick'sche Elementargesetz" in derselben Weise corrigirt werden muss, wie in der Theorie der Wärmeleitung das von Fourier aufgestellte Elementargesetz, wo bekanntlich die Wärmeleitungsconstante mit steigender Temperatur abnimmt, zeigen die Versuche von Schuhmeister, dass diese Forderung voreilig ist, da wenigstens bei den Salzen, deren Constante ihrer relativen Grösse wegen leichter und exacter zu ermitteln war, die umgekehrte Abhängigkeit auftritt, d. h. die Constante mit der steigenden Concentration zunimmt. Sollten die von H. F. Weber und Schuhmeister behaupteten Beziehungen neben einander bestehen können, so würden wir es hier mit einer Erscheinung zu thun haben, die man in keinen Zusammenhang mit den bis jetzt bekannten Eigenschaften der Flüssigkeiten zu bringen im Stande wäre. Abgesehen von diesen Widersprüchen veranlasste mich die Wichtigkeit, welche in den letzten Jahren die Diffusion als ein Untersuchungsmittel zur Lösung verschiedener auf die Molecularphysik bezüglicher Fragen gewonnen hat[2]), mich nach einer Methode umzusehen, die gestatten würde, nicht nur die Diffusionsvorgänge dort, wo die Endresultate durch einfache Wägungen ermittelt werden können, mit einer bis jetzt nicht erreichten Exactheit zu verfolgen, sondern auch das Gebiet der Erscheinungen der Untersuchung zugänglich zu machen, welches bis jetzt aus dem Mangel an entsprechenden Methoden völlig unangreifbar gewesen ist.

Die Methode ist sehr einfach und vorläufig mit sehr

1) F. Weber, Wied. Ann. 7. p. 550. 1879.
2) Vgl. v. Wroblewski, Wied. Ann. 8. p. 29—52. 1879.

primitiven Mitteln, wie sie mir zur Verfügung standen, hergestellt.

In die Mitte einer grossen Glaswanne *a* (Taf. IV Fig. 6), welche in einem Raum von nahezu constanter Temperatur auf einem massiven Pfeiler aufgestellt ist, wird eine Glasschale *b* mit dem Boden nach oben eingesetzt, darauf die Wanne bis zu der Höhe der Schale mit Wasser gefüllt und aus der letzteren die Luft durch geeignete Vorrichtung entfernt. Auf die Schale wird ein schmaler, aber dicker ebener Glasstreifen *c* gelegt, welcher durch Unterschieben von Keilen unter die Füsse der Glaswanne mit Hülfe eines Niveau in horizontale Lage gebracht wird. Auf diesem Glasstreifen werden vier Gylindergefässe *d* von ungefähr gleicher Höhe in genügenden Entfernungen von einander und von den Wänden der Wanne aufgestellt und mit den zu untersuchenden Flüssigkeiten so weit gefüllt, dass der Meniscus die möglichst grösste Höhe erhält. Man lässt jetzt das Wasser in der Wanne bis etwa einen Millimeter unterhalb des Randes des niedrigsten der Gefässe steigen und überlässt den Apparat zum völligen Ausgleich etwa vorhandener Temperaturunterschiede einer Ruhe von mehreren Stunden. Nach derselben lässt man nur noch durch einen sehr fein ausgezogenen Trichter *e*, dessen Spitze *f* nach oben gekehrt ist, Wasser von derselben Temperatur in die Wanne eintreten, und zwar bis zu einer Höhe von einigen Millimetern oberhalb des Randes der Gefässe. Der Trichter lässt bei etwa 12,5° C. in der Minute 21 ccm Wasser hindurch und bewirkt bei dem Querschnitt der Wanne eine Niveauerhöhung von 0,02 cm in der Minute. Um Strömungen in der Nähe der Oberfläche möglichst gering zu machen, taucht der Trichter in eine enge Glasröhre *g*, welche auf dem Boden der Wanne aufsitzt. Das Gelingen des Versuches ist von der Wahl einer möglichst geringen Wanddicke der Gefässe und von der möglichst grossen Höhe der Menisken abhängig, weil im anderen Falle das aufsteigende Wasser nach Erreichung des Randes der Gefässe, statt sich allmählich über denselben zu schliessen, sich zu einem höheren Niveau erhebt und dann beim plötzlichen Schliessen in das Gefäss eindringen kann. Bei der

Beachtung der genannten Vorsicht aber wird die Flüssigkeit in den Gefässen durch das Abfliessen der Menisken vor dem Eindringen des Wassers vollständig geschützt. Der Augenblick des Schliessens des Wassers über jedem Gefässe wird notirt. Ist das Cylindergefäss von sehr dünnem Glas und die in ihm enthaltene Flüssigkeit gefärbt, so kann man sehen, dass nach dem Abfluss des Meniscus die Flüssigkeit im Gefäss durch eine den Rand verbindende ebene Fläche von der darauf liegenden völlig klaren Wasserschicht scharf abgegrenzt ist.

Man überlässt jetzt den Apparat für die Dauer des Versuches sich selbst.

Will man den Versuch unterbrechen, so wird das Wasser aus der Glaswanne mit Hülfe einer Glasröhre h abgelassen, deren sehr eng ausgezogenes Ende i durch eine in der Wand der Glasschale b ausgefeilte Rinne k unter diese Schale eingeführt ist. Die Dimensionen der Röhre sind so gewählt, dass das Niveau des Wassers in der Minute um etwa 0,07 cm sinkt.

Zur Berechnung des Versuches dient dieselbe Formel, welche ich vor einigen Jahren aus der Fourier'schen Theorie der Wärmeleitung entnommen und zur Ermittelung der Gesetze, nach welchen die Gase in absorbirenden Substanzen sich verbreiten, benutzt habe.[1]) Arbeitet man mit Salzlösungen und bedeutet:

V das Volumen des Cylinders;

Ω seinen Querschnitt;

l seine Länge;

C_1 die Concentration der Lösung (d. h. das Gewicht des wasserfreien Salzes in der Volumeneinheit der Flüssigkeit) im Cylinder vor dem Versuch;

C_2 die mittlere Concentration der Lösung im ganzen Cylinder nach dem Versuch;

t die Dauer des Versuches und

D die Diffusionconstante

so ist die während des Versuches ausgetretene Salzmenge gleich:

1) v. Wroblewski, Wied. Ann. 2. p. 482. 1877.

(I) $$V(C_1 - C_2) = \frac{2\Omega C_1}{\sqrt{\pi}} \sqrt{Dt},$$

woraus:

(II) $$D = \frac{l^2\pi}{4}\left(1 - \frac{c_2}{c_1}\right)^2 \cdot \frac{1}{t}.$$

Die Formel (II) liefert streng richtige Resultate, so lange t eine gewisse Grenze nicht überschreitet.[1])

§. 2. Zur Prüfung der Methode wurde das chemisch reine Chlornatrium gewählt. Es wurden drei Lösungen dargestellt, von denen die erste 0,66487, die zweite 5,8506 und die dritte 17,695 Gewichtstheile des wasserfreien Salzes in 100 Gewichtstheilen der Lösung enthielt. Das specifische Gewicht bezogen auf Wasser von 4° und den luftleeren Raum betrug:

für die	1.	Lösung	1,00473	bei	9,24° C.	und	1,00392	bei 15,4°
„ „	2.	„	1,04337	„	8,05° C.	„	1,04165	„ 15,4°
„ „	3.	„	1,1347	„	8,4° C.	„	1,1318	„ 15,4°

Aus diesen Zahlen wurden Tabellen berechnet, aus welchen das specifische Gewicht der Lösung für jeden Salzgehalt und jede Temperatur gefunden werden konnte.

Die Versuche wurden mit den Cylindern von 2 bis 8 cm im Durchmesser und von 3,45 bis 5,036 cm in der Tiefe ausgeführt, und zwar auf die Weise, dass man entweder alle Gefässe mit derselben Lösung füllte und sah, ob der Querschnitt und die Tiefe der Cylinder von Einfluss auf das Endresultat des Versuches sind, oder dass man Gefässe mit verschiedenen Lösungen füllte und den Versuch mit verschiedenen Concentrationen bei genau derselben Temperatur und denselben sonstigen Bedingungen hatte. Der Salzgehalt der Flüssigkeit in jedem Cylinder am Ende jedes Versuches wurde durch Abdampfen im Platintiegel, Glühen und Wägen ermittelt und das zur Berechnung von C_2 nothwendige specifische Gewicht aus den oben erwähnten Tabellen für den

1) Ueber die Grenze der Gültigkeit dieser Formel, deren sich später Stefan und Schuhmeister bedient haben, vgl. Stefan, Wien. Ber. 77. p. 388 1878.

gefundenen Salzgehalt und die Endtemperatur des Versuches genommen. Die Temperaturschwankungen betrugen — wenn der Versuch sechs Stunden dauerte — bis 0,3 und bei 24stündiger Dauer bis 0,5° C.

Es ergab sich, dass die Methode empfindlich ist, und dass sie bei passenden Bedingungen einer grossen Präcision fähig ist. Da ich bald im Stande zu sein hoffe, die Versuche nach dieser Methode in grossem Umfang, mit grösseren Mitteln und bei den Bedingungen, die die Erreichung der erwünschten Genauigkeit ermöglichen, auszuführen, so begnüge ich mich hier mit der Angabe der Diffusionsconstante für Kochsalzlösungen nur für eine Temperatur.

Sie beträgt bei 8,5° C. und bei 6,5 stündiger Dauer der Versuche:

bei der	0,66487 %	Lösung	0,000 007 68
„ „	3,8506 „	„	0,000 008 08
„ „	17,695 „	„	0,000 008 89

$\frac{cm^2}{sec.}$

Ein Blick auf diese Zahlen zeigt, dass die von Schuhmeister angegebene Abhängigkeit von der Concentration, deren Gesetz übrigens seine Methode ihm zu ermitteln nicht gestattet hat, in Wirklichkeit vorhanden ist. Der Vergleich seiner Zahlen mit den meinigen ist aber nicht zulässig, da er selbst zugibt, dass die von ihm erhaltenen Zahlen als absolute Werthe unzuverlässig sind. Der Grund davon liegt theilweise darin, dass bei seinen Versuchen die Temperaturschwankungen während eines Versuches von 2 bis 3° betrugen, theilweise aber an den Bestimmungen der Concentrationen. Statt den Salzgehalt am Ende jedes Versuches zu messen, bestimmte Schuhmeister nur das specifische Gewicht der Flüssigkeit und berechnete den Salzgehalt aus den Gerlach'schen Tabellen — ein Verfahren, welches die Diffusionsconstante vollständig unsicher macht, da der Salzgehalt einer Lösung sich viel schneller ändert als das specifische Gewicht, und da demzufolge ein kleiner Fehler in der Bestimmung des specifischen Gewichtes die berechnete Concentration, die in der Gleich. (II) als Quadrat vorkommt, schon merklich entstellt.

Aus den oben angeführten Zahlen ergibt sich, dass die Diffusionsconstante bei der angegebenen Versuchsdauer und innerhalb der angegebenen Concentrationen mit der Abnahme des Salzgehaltes nach dem Gesetze der geraden Linie abnimmt.

Aus diesem Resultate ergeben sich einige interessante Consequenzen:

1) Der numerische Werth der Constante bei derselben Temperatur und derselben Anfangsconcentration hängt von der Dauer des Versuches ab — eine Consequenz, welche Schuhmeister schon vermuthete, die aber seine Methode nicht ergeben hat. Die Versuche von grösserer Dauer müssen geringere Werthe liefern. Versuche mit 24stündiger Dauer haben diese Consequenz bestätigt.

2) Ein stationärer Zustand, bei welchem die Concentrationen in der Flüssigkeit von unten nach oben nach dem Gesetze der geraden Linie abnehmen, ist nicht möglich. Die Methode von Fick, welche diesen Zustand voraussetzt, kann deshalb keine richtigen Resultate liefern und die von ihm gegebene und auf dieser Voraussetzung beruhende Definition der Diffusionsconstante ist nicht mehr haltbar.

Aus dem oben mitgetheilten Gesetze der Abhängigkeit der Diffusionsconstante von dem Salzgehalt und aus der Consequenz 1) ergibt sich, dass bei einer und derselben Temperatnr der Werth der Constante zwischen zwei weit von einander liegenden Grenzwerthen variiren kann. Den einen Grenzfall würde der Versuch mit einer vollständig gesättigten Lösung von verschwindend kurzer Dauer ergeben, den zweiten — den Versuch mit einer Lösung, deren Salzgehalt sich der Null nähert. Die Ermittelung des ersten Grenzwerthes ist vorläufig unmöglich, die exacte Kenntniss des zweiten ist — wie ich es am Ende dieser Abhandlung zeigen werde — von sehr grosser Wichtigkeit.

Jetzt kommt die Frage, wo liegt der physikalische Grund und die Nothwendigkeit der hier auseinandergesetzten Abhängigkeit der Diffusionsconstante vom Salzgehalte der

Lösung. Schuhmeister, nachdem er diese Abhängigkeit bemerkt hat, sagt: „Worin dieses ganz verschiedene Verhalten der beiden Arten von Lösungen (d. h. concentrirten und verdünnten) seinen Grund hat, vermag ich nicht zu sagen.“[1]) Und da er zu seinen Versuchen nur die Röhren von 1,5 bis 3 qcm Querschnitt benutzt hat, so spricht er von der eventuellen Wirkung der Capillarität. Bei meinen Versuchen betrugen die Querschnitte von 3,1 bis 50,3 qcm, und die Sache hat deshalb mit der Capillarität nichts zu thun.

Der Grund ist sehr einfach. Mischt man ein Volumen Wasser einmal mit einem Volumen concentrirter Salzlösung und das andere mal mit einem Volumen verdünnter Salzlösung, so ist die eintretende Contraction in dem ersten Falle grösser als in dem zweiten. Die Diffusion einer Salzlösung im Wasser wurde bis jetzt ganz einseitig betrachtet. Während Berthollet[2]) und nach ihm Fick[3]) die Diffusion ausschliesslich der Einwirkung der Kräfte, die zwischen dem Wasser und der Salzlösung thätig sind, zugeschrieben hatten, wurde diese Einwirkung von den neueren Schriftstellern vollständig ausser Acht gelassen. Nach der Analogie der freien Diffusion der Gase schrieb man die Diffusion der Salzlösungen allein einer der Moleculargeschwindigkeit der Gasmolecüle analogen Geschwindigkeit der Flüssigkeitsmolecüle zu. Die Versuche zeigen, dass bei der Diffusion einer Salzlösung im Wasser weder die eine noch die andere Hypothese ausschliesslich richtig ist. Der Vorgang wird bedingt sowohl durch die Wirkung der Molecularkräfte, welche die Contraction herbeiführen, wie durch die den Molecülen eigene Moleculargeschwindigkeit. Ist der Cylinder mit concentrirter Lösung gefüllt gewesen, und kommt diese Lösung in Be-

1) Schuhmeister, a. a. O. p. 624.

2) Berthollet, a. a. O. p. 499—429.

3) Fick sagt: „Die Verbreitung eines gelösten Körpers im Lösungsmittel geht, wofern sie ungestört unter dem ausschliesslichen Einfluss der Molecularkräfte stattfindet, nach demselben Gesetze vor sich, welches Fourier für die Verbreitung der Wärme in einem Leiter aufgestellt hat,“ a. a. O. p. 65.

rührung mit Wasser, so ist der Antheil der Molecularkräfte an dem Ergebniss des Versuches, welches dnrch den numerischen Werth der Diffusionsconstante ausgedrückt wird, bedeutend grösser als in dem Falle, wenn der Cylinder mit verdünnter Lösung gefüllt gewesen ist. Die Diffusionsconstante muss deshalb in dem ersten Falle grösser ausfallen, als in dem zweiten, was die Versuche auch ergeben. Wir sind deshalb im Stande, den Diffusionsvorgang bei einer Salzlösung nach unserer Willkür anzuordnen. Bei dem Grenzfalle, wo der Versuch mit gesättigter Lösung angestellt wird, ist die Erscheinung von vollständig gemischtem Charakter, und der Werth der Diffusionsconstante hängt zum grössten Theil ab von dem Antheil der Molecularkräfte am Versuche. In dem Grade dagegen, wie der Versuch sich dem zweiten Grenzfalle nähert, wo der Salzgehalt der Lösung verschwindend klein wird, hängt der Werth der Constante immer weniger und weniger von dem Antheil der Molecularkräfte ab, und die Constante beginnt gegen den Werth zu convergiren, welchen sie annehmen würde, wenn die Diffusion eine rein kinematische Erscheinung wäre, wie dies bei den Gasen der Fall ist, wo bekanntlich keine Concentration eintritt.

Die Diffusionsconstante einer Salzlösnng verliert deshalb vollständig den Sinn einer Constante, denn sie nimmt in jedem speciellen Falle einen anderen Werth an. Sie wird aber dadurch zu einem sehr wichtigen Untersuchungsmittel, welches uns mit der Zeit nicht nur die Intensität und die Gesetze, nach welchen die Molecularkräfte wirken, zu bestimmen gestatten wird, sondern auch zu den Aufschlüssen über die Art der Molecularbewegnng bei den Flüssigkeiten führen wird.

§ 3. Die Diffusionsconstanten der Salzlösungen im Wasser, soweit man sie aus den Versuchen von Graham, Fick, Schuhmeister und F. H. Weber übersehen kann, haben das Gemeinsame, dass sie bei der Temperatur von etwa 10° C. eine Gruppe von Zahlen von derselben Ordnung bilden, die zwischen 0,000 010 und 0,000 002 cm^2/sec liegt. Der kleinste

bekannte Werth — etwa 0,000 002 cm^2/sec — kommt den schwefelsauren Salzen, wie dem schwefelsauren Kupfer und schwefelsauren Zink, zu.

Es war für mich vom grossen Interesse, zu erfahren, welchen Werth die Diffusionsconstante annimmt, wenn der Salzgehalt sich nur wenig von der Null unterscheidet; wenn er so klein ist, dass er weder mit der Wage, noch auf chemischem Wege ermittelt werden kann, mit anderen Worten, wenn die Lösung sich von reinem Wasser so gut wie gar nicht unterscheidet, und wenn der Antheil der Molecularkräfte an dem Ergebniss des Versuches auf ein Minimum gebracht worden ist. Einen solchen Fall kann man leicht herstellen, indem man Wasser mit einem sehr stark färbenden Salz färbt und die Diffusion des gefärbten im reinen Wasser beobachtet. Viel schwieriger ist es hier, die Erscheinungen quantitativ zu verfolgen, da es sich dabei um sehr kleine Grössen handelt. Alle colorimetrischen Methoden erweisen sich hier als unempfindlich.

Ich habe mich deshalb entschlossen, zu versuchen, ob man die Concentrationen auf dem photometrischen Wege nicht hinreichend scharf messen könnte.

Zu diesem Zwecke musste ich zuerst einen Farbstoff aussuchen, welcher hinreichend lichtbeständig wäre — eine Eigenschaft, die wahrscheinlich nur äusserst wenigen Farbstoffen zukommt. Ich verdanke es Hrn. Prof. Rose in Strassburg, mich auf das Nigrosin aufmerksam gemacht zu haben, welches diese Eigenschaft — wie die Versuche ergaben — in hinreichendem Grade besitzt. In sehr geringen Mengen genommen, färbt es das Wasser sehr intensiv schwarzviolett, und der Extinctionscoëfficient der Flüssigkeit für das Natriumlicht behält noch nach einem Monate denselben Werth.[1]) Als photometrische Vorrichtung diente mir das Hüfner'sche Spectrophotometer[2]), welches mir auf die liebens-

1) Untersucht man mit dem gleich im Text zu besprechenden Apparate z. B. wässerige Fuchsinlösung, so findet man, dass wenn eine Reihe von Bestimmungen nacheinander gemacht worden ist, bei einer jeden Bestimmung der zu messende Winkel immer kleiner ausfällt.

2) Hüfner, Kolbe's Journ. **16.** p. 290—313. 1877.

würdigste Weise vom Hrn. Prof. Schmiedeberg in Strassburg zur Verfügung gestellt wurde, wofür ich ihm hier meinen besten Dank auszusprechen für angenehme Pflicht halte.

Wenn ich hier nach mehrmonatlichen Messungen nur wenige Resultate, die dabei den Charakter der Orientirungsversuche tragen, mittheilen kann, so liegt dies zum grössten Theil daran, dass die Eigenthümlichkeiten des Photometers es nicht empfindlich genug für die Zwecke der Aufgabe machten. Um die von mir befolgte Gebrauchsweise des Apparates zu rechtfertigen, muss ich in ein Paar Worten das Princip, auf welchem er beruht, berühren. Es ist ein Spectroskop, vor dessen Spalt ein Glasspiegel so angebracht ist, dass die von ihm reflectirten und dann in die eine Hälfte des Spaltes einfallenden parallelen Lichtstrahlen durch diese Reflexion polarisirt sind. Da durch die zweite Hälfte des Spaltes natürliches, von derselben Lichtquelle stammendes Licht hineinfällt, so sieht man im Fernrohr des Spectroskops zwei scharf aneinander grenzende Spectra — das eine erzeugt durch polarisirtes, und das andere durch natürliches Licht. Im Fernrohr zwischen dem Ocular und Objectiv ist ein um seine Axe drehbares Nicol angebracht. Bei der Stellung, bei welcher seine Polarisationsebene mit derjenigen der durch Reflexion polarisirten Strahlen zusammenfällt, wird die Intensität der beiden Spectra durch Vorschiebung eines Keiles aus Rauchglas abgeglichen. Ist nun der absorbirende Körper vor dem Spalt in den Weg der nichtpolarisirten Strahlen gestellt, und ist aus beiden Spectren durch eine anstatt des Fadenkreuzes im Fernrohre angebrachte Abblendungsvorrichtung ein Farbenstreifen an der Stelle herausgeschnitten, wo gerade der gewählte Absorptionsstreifen liegt, so wird durch die Drehung des Nicols um einen Winkel φ die Intensität der beiden Hälften des farbigen Streifens gleich gemacht, und der Extinctionscoëfficient ist dann, wie bekannt, dem $\cos^2 \varphi$ proportional.

Da bei der Drehung des Nicols infolge seiner Einsetzung zwischen dem Ocular und Objectiv des Fernrohrs die Farbe des ausgeschnittenen Streifens je nach dem Sinne der Drehung sich änderte (resp. das ganze Spectrum sich

etwas verschob), so musste ich auf den Gebrauch des Spectrums verzichten und als Lichtquelle eine mit Natrium gefärbte Bunsen'sche Flamme nehmen. Die Messungen lassen sich dann ausführen, wenn man nur dafür sorgt, dass die Flamme ruhig brennt, und dass die Lichtintensität nicht unter eine gewisse Grenze sinkt.

Eine viel grössere Schwierigkeit bot der Umstand, dass die Angaben des Photometers mit denjenigen der Wage vollständig auseinander gingen. Bei den Winkeln φ von 75^0 bis 65^0 [1]), wo die Unterschiedsempfindlichkeit des Auges die grösste ist, lieferte der Apparat für verdünntere Lösungen beträchtlich grössere Extinctionscoëfficienten, als dies in dem Fall sein würde, wenn zwischen dem Extinctionscoëfficienten und der Farbstoffmenge eine Proportionalität vorhanden wäre. Es blieb nichts übrig, als den Apparat zwischen den oben angeführten Grenzen von φ zu calibriren. Es versteht sich von selbst, dass die gemachte Calibrirung jedesmal nur für die Flüssigkeit, mit welcher sie ausgeführt wurde, für die gegebene Justirung und die Aufstellung des Apparates, der Lichtquelle und der Linse, die die Lichtstrahlen parallel machte, galt. Die geringste Aenderung in der Aufstellung des Apparates zwang zur neuen Calibrirung.

Die ganze Schwierigkeit, mit welcher die Ausführung der Versuche verbunden ist, wird noch mehr hervortreten, wenn man berücksichtigt, dass ein Fehler von einem Zehntel Grad in der Bestimmung vom Winkel φ (bei $\varphi = 75{,}5^0$) die Diffusionsconstante schon etwa um 7 Proc. entstellt, und dass in manchen Fällen der Werth des Winkels φ bis auf $0{,}2^0$ unsicher war.

Zum Färben wurde aus dem gleich zu erklärenden Grunde das Wasser aus der Strassburger Wasserleitung genommen. Nachdem es sorgfältig ausgekocht und durchfiltrirt war, betrug sein specifisches Gewicht bei $14{,}7^0$ C. (bezogen auf Wasser von 4^0 und luftleeren Raum) 0,99934. (Das specifische Gewicht des destillirten Wassers bei derselben

1) Null der Scala entspricht dem Maximum der Helligkeit.

Temperatur beträgt bekanntlich 0,999 195). Dieses Wasser wurde soweit mit Nigrosin gefärbt, dass man das Nicol um 77,7° drehen musste, wenn die Dicke der absorbirenden Schicht 1 cm betrug. Der Extinctionscoëfficient der Flüssigkeit für das Natriumlicht (Linie *D*) war also 1,3431. Eine Aenderung im specifischen Gewichte des Wassers, die durch dieses Färben entstehen musste, konnte ich mit den Mitteln, die mir zur Verfügung standen, nicht nachweisen. Daraus ergibt sich, wie gering die zum Färben genommene Menge des Farbstoffs war. Der Farbstoffinhalt dieser Flüssigkeit, welchen ich der Kürze wegen „Normallösung" nennen will, wurde gleich Eins gesetzt. Die Calibrirung ergab, dass der bei den verdünnteren Lösungen gefundene Farbstoffgehalt nach folgender Formel corrigirt werden musste:

$$n = 0{,}093 - 0{,}474\, m + 0{,}381\, m^2,$$

wo n die Correction ist und m die optisch gefundene Farbstoffmenge. Die Formel gilt nur für Werthe von $m = 1$ bis $m = 0{,}7$ und die Correction ist mit Ausnahme des Falles $m = 1$ (wo sie $= 0$ ist) für alle Werthe von m negativ.

Nimmt man zum Färben destillirtes Wasser, so gelingt der Diffusionsversuch sehr selten, da beim Schliessen des Wassers über dem Cylindergefäss die letztgenannte Flüssigkeit in das Innere des Gefässes sehr oft hineindringt. Ist aber im Cylinder das gefärbte Wasserleitungswasser und ausserhalb von ihm destillirtes Wasser, so genügt schon der oben angeführte Unterschied im specifischen Gewichte vollständig, um den Versuch zu sichern. Bereits vor einigen Jahren habe ich gezeigt, dass eine Dichtigkeitsänderung an der Oberfläche des Wassers, die 0,02, ja sogar 0,01 Proc. beträgt, den Gleichgewichtszustand im Innern des Wassers sofort vollständig stört.[1]) Hier sehen wir umgekehrt, dass ein Ueberschuss am specifischen Gewichte im Betrage von

1) v. Wroblewski, Wied. Ann. 2. p. 500. 1877, und 7. p. 13. 1879, wo die Versuche mit dem um 50 Proc. verminderten Sättigungscoëfficienten mitgetheilt sind.

etwa 0,015 Proc. ausreicht, um diesen Gleichgewichtszustand gegen eine ziemlich starke Störung zu schützen.

Es war aber noch eine Schwierigkeit zu beseitigen. Ist nämlich der Diffusionsversuch zu Ende, und lässt man das Wasser aus der Glaswanne *a* (Fig. 6 Taf. IV) noch so vorsichtig ab, so treten beim Sinken des Niveau sehr geringe, aber deutlich sichtbare Spuren des gefärbten Wassers aus dem Cylinder heraus, wie dies auf der Fig. 7 Taf. IV auf eine, der Deutlichkeit wegen, etwas übertriebene Weise dargestellt ist. Es wurden verschiedene Formen für die Ausflussvorrichtung hergestellt und durchprobirt. Es ergab sich, dass bei der auf der Fig. 6 Taf. IV dargestellten Form der Fehler auf sein Minimum gebracht wird, und wenn die Dimensionen passend gewählt worden sind, vollständig verschwindet. Ich will bemerken, dass der Einfluss dieses Fehlers auf das Endresultat des Versuches der Art ist, dass der Werth der Constante etwas grösser erscheint, als es in Wirklichkeit ist. Zu den Versuchen mit gefärbtem Wasser wurde jedesmal nur ein Cylinder genommen, welcher auf die Mitte der Glasschale *b* (Fig. 6 Taf. IV) gestellt wurde.

Mögen die nachstehenden Zahlen blos als Orientirungszahlen betrachtet werden, welche nur die Grössenordnung feststellen sollen, zu welcher die Constante eines Salzes im Wasser gehört, wenn die Concentration der Null sich nähert. Die Versuche waren bei den Temperaturen von etwa 10° angestellt. Die Constante D wurde nach der Formel berechnet:

$$\text{(III)} \qquad D = \frac{l^2\pi}{4}\left[1 - \left(\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} + n\right)\right]^2 \cdot \frac{1}{t},$$

wo bedeuten:

$\varepsilon_1 = -2 \log \cos \varphi_1$ den Extinctionscoëfficienten der Normallösung (die Dicke der absorbirenden Schicht war immer 1 cm).

$\varepsilon_2 = -2 \log \cos \varphi_2$ den mittleren Extinctionscoëfficienten der Flüssigkeit im ganzen Cylinder nach dem Versuch.

[φ_1 und φ_2 sind die Winkel, um welche das Nicol gedreht werden musste für die Normallösung und für die Flüssigkeit nach dem Versuch.]

$n = 0{,}093 - 0{,}474 \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} + 0{,}381 \left(\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}\right)^2$ die Correction.

l die Tiefe des Cylinders in cm.

t die Dauer des Versuches in Stunden und Minuten.

η_1	η_2	t	l	$10^8 D$	
77,7°	75,741	45h 22m	3,5	81	
„	75,881	40 15	3,5	80	
„	76,046	40 13	3,45	66	$\frac{cm^2}{sec}$
„	75,109	69 14	3,5	88	
„	75,075	69 20	3,45	88	
„	74,35	134 55	3,45	68	
„	75,407	118 21	5	86	

Die hier als Beispiel angeführten Werthe von D kamen am öftersten vor. Bei wenigen Versuchen ging der Werth der Constante bis auf 0,000 000 4 herunter.

Aus diesen Zahlen erlaube ich mir nur die Schlussfolgerung zu ziehen, dass die Constante D in diesem Falle um eine Stelle kleiner ist, als die kleinste bis jetzt bekannte Constante eines Salzes.

Ich hoffe, sobald mir eine vollkommenere photometrische Vorrichtung zur Verfügung steht, exactere Zahlen erhalten zu können.

Die in diesem Aufsatze beschriebene Untersuchungsmethode, deren Anwendbarkeit, ich möchte sagen, unbeschränkt ist, und die einer grossen Präcision fähig ist, drängt zur Erledigung einer Reihe neuer Probleme. Ich erlaube mir, hier nur zwei, die ich nächstens zu erledigen hoffe, anzuführen.

Zuerst müssen für verschiedene Salze diejenigen Werthe ermittelt werden, gegen welche die Diffusionsconstante der Salzlösung im Wasser convergirt, wenn der Salzinhalt der Lösung sich der Null nähert. Erst wenn diese Werthe, und zwar nicht für eine, sondern für verschiedene Temperaturen ermittelt worden sind, wird man sagen können, auf welche Weise die Diffusionsconstante von der Natur des Salzes ab-

Digitized by Google

hängt. Die Versuche mit Salzlösungen, welche bei stärkeren Concentrationen die quantitativen Bestimmungen mit der Wage, und bei den verdünnteren auf dem optischen Wege gestatten, werden von besonderem Interesse da sein, wo es sich um die Bestimmung des Antheils der Molecularkräfte an dem Ergebnisse des Versuches handeln wird.

Zweitens muss nachgesehen werden, ob man mit verschiedenen Farbstoffen Wasser färbend, nicht im Stande sein wird, eine Constante zu ermitteln, die ich hier einem analogen, bereits von J. Clerk Maxwell betrachteten Falle entsprechend, die Diffusionsconstante einer Flüssigkeit in sich selbst nennen will. Denken wir uns einen in zwei Theile durch eine verschiebbare Wand getheilten, mit demselben Gas gefüllten Raum, in dessen beiden Hälften derselbe Druck und dieselbe Temperatur herrschen mögen. Wird die Wand entfernt, so beginnt infolge der den Molecülen eigenen Moleculargeschwindigkeit die Diffusion des Gases aus der einen Hälfte des Raumes in die zweite und umgekehrt. Die dabei auftretende Diffusionsconstante nennt Maxwell die Diffusionsconstante eines Gases in sich selbst (Coëfficient of diffusion of the gas into itself). Sie kann nicht gemessen werden, da man die Molecüle eines Gases nicht markiren kann. Sie lässt sich aber aus dem kinematisch gemessenen Reibungscoëfficienten [1]) des betreffenden Gases berechnen. Dazu braucht man diesen Coëfficienten nur mit einem Zahlenfactor zu multipliciren, welcher nach Maxwell 1,5435 betragen soll.

Bei der Diffusion der Salzlösungen diffundirt gegen das reine Wasser nicht das Salz, sondern die Salzlösung. Je verdünntere Lösung man nimmt, desto mehr nähert man sich dem Zustande, wo das reine Wasser gegen das reine Wasser diffundirt. Inwieweit ich bei meinen Versuchen mit Nigrosin diesem Zustande mich genähert habe, darüber fehlt mir vorläufig jeder Anhaltspunkt. Ich bezweifle aber nicht, dass dies der einzige Weg zur Ermittelung dieser Constante

1) d. h. wenn die Dimension des Coëfficienten $\frac{(\text{Länge})^2}{\text{Zeit}}$ ist.

ist, die auf ähnliche Weise für jede Flüssigkeit bestimmt, von eminenter Bedeutung für noch aufzubauende kinetische Theorie der Flüssigkeiten sein wird. Man hat nur an die Dienste zu denken, welche Maxwell die von Loschmidt ermittelten Diffusionsconstanten für freie Diffusion der Gase geleistet haben.[1])

London, Mai 1881.

V. *Experimentelle Beiträge zur Theorie der Influenzmaschinen; von W. Holtz.*

Vor länger als einem Jahre lenkte Töpler die Aufmerksamkeit der Physiker auf einen interessanten Versuch, in welchem sich ein neuer Verstärkungsprocess der Influenzmaschine documentiren sollte.[2]) Ich habe diesen Versuch neuerdings mit mannigfachen Abänderungen wiederholt und bin zu Schlüssen gelangt, welche wesentlich von den Töpler'schen differiren. Zur Anstellung bediente ich mich einer gewöhnlichen Maschine, nur dass ich statt der gewöhnlichen festen Scheibe eine solche ohne Seitenöffnungen in Anwendung brachte. Wer die geringen Kosten einer derartigen Scheibe nicht scheut, wird leicht alle in Betracht kommenden Versuche wiederholen können.

Töpler stellte hinter eine bewegliche Scheibe zwei feste Glasstücke und rückte sie so nahe aneinander, dass sie gewissermassen eine einzige feste Scheibe repräsentirten. Auf die hintere Fläche der beiden Glasstücke klebte er lange Stanniolbelegungen und stellte den Endkanten derselben zwei

---

1) Man sehe den Aufsatz von Maxwell „On Loschmidt's Experiments on diffusion in Relation to the kinetic Theory of gases" in Nature vom 14. Aug. 1873, p. 298 – 300, wo zum ersten mal aus der Diffusionsconstante die mittlere Weglänge der Molecüle berechnet worden ist.

2) Töpler, Berl. Ber. Dec. 1879.

Digitized by Google

Spitzenkämme gegenüber. Es ist dieselbe Anordnung, welche Taf. IV Fig. 8 veranschaulicht, nur dass diese der gewöhnlichen Maschine angepasst ist. Die Wirkung ist nun die folgende. Nähert man einer der Belegungen einen electrischen Gegenstand, so wird die Maschine erregt und wirkt ganz nach Art einer gewöhnlichen Maschine weiter, nur dass unausgesetzt selbst bei geschlossenen Electroden der Strom wechselt, und dass man jene auch nur auf wenige Millimeter entfernen darf, wenn die Wirkung nicht ganz erlöschen soll. Für praktische Zwecke ist diese Wirkung allerdings werthlos, aber es erscheint theoretisch interessant, dass sich eine fortgesetzte Thätigkeit erzielen lässt, ohne dass die Belegungen direct von Seiten der beweglichen Scheibe eine Ladung empfangen können.

So ganz direct erfolgt nun freilich auch bei den gewöhnlichen Maschinen die Speisung der Belegungen nicht, weil die Cartonspitzen hinter der beweglichen Scheibe sitzen. Nur die vordere Fläche wird durch die Spitzenkämme electrisch, und wenn die hintere Electricität abgiebt, so liegt dieser Abgabe schon eine Influenzwirkung zu Grunde. Aber gleichviel; es resultirt doch eine Abgabe; die Belegungen werden electrisch, gleichnamig electrisch ihrem ganzen Umfange nach; während im vorliegenden Falle dem Anscheine nach nur eine Vertheilung der ihnen ursprünglich innewohnenden Electricitäten vor sich geht.

Die Möglichkeit einer solchen Vertheilung begreift sich nicht schwer. Die bewegliche Scheibe wirkt durch Influenz am stärksten auf den Anfang der Belegungen ein. Dem Ende gegenüber wirkt sie schwächer, weil sie gleichzeitig auf die Conductoren wirkt, oder weil sich nach diesen ihre Ladung mehr und mehr verliert. Die verbundenen Electricitäten der Belegungen werden also geschieden. Nach den Anfangspunkten wird sich die mit der beweglichen Scheibe ungleichnamige Electricität drängen. Die Endpunkte nehmen infolge dessen die gleichnamige Electricität an, welche den Ladungswechsel der beweglichen Scheibe bewirken soll. Ist die neue Ladung stärker als die frühere, so ist die Hauptbedingung einer fortgesetzten Thätigkeit erfüllt.

Dass nun wirklich eine derartige Vertheilung statt hat, dafür spricht ein Umstand, welchen schon Töpler als wesentlich betont, der Umstand nämlich, dass die fragliche Wirkung ausbleibt, wenn wir zu kurze Belegungen verwenden oder die Conductoren mehr nach der Mitte der Belegungen richten. Einen weiteren directen Beweis erlaube ich mir später in einem besonderen Experimente vorzuführen. Aber eine andere Frage ist es, ob der beobachtete Effect einzig nur eine Folge der fraglichen Vertheilung ist, oder ob sich vielleicht neben dieser noch eine Ladung durch Ausströmung nach den angrenzenden Glastheilen vollzieht. Eine weitere Frage ist es, ob sich gedachte Vertheilung, wie Töpler meint, allein auf die vorliegende Anordnung beschränkt, oder ob sie nicht ebenso gut bei der gewöhnlichen Maschine statt hat und neben der Ladung der Belegungen wirkt. Vor allem aber handelt es sich um die Frage, wie weit der unausgesetzte Polwechsel eine nebensächliche oder wesentliche Erscheinung ist, d. h. wie weit die Erhaltung der Wirksamkeit auf diesem als einem nothwendigen Factor basirt.

Einige Vorversuche überzeugten mich, dass eine andere Luftbeschaffenheit nicht selten eine ganz verschiedene Wirkungsweise zur Folge hatte. Ich suchte daher meine Versuche möglichst so einzurichten, dass ich immer je zwei, deren Resultate ich vorzugsweise vergleichen wollte, in kurzen Zwischenräumen wiederholen konnte. Die Gesammtdauer betrug durchschnittlich eine halbe Stunde, und so lange konnte die Luftbeschaffenheit als constant angesehen werden. Ich werde diejenigen Versuche, welche ich solchergestalt einander gegenüber stellte, allemal möglichst in einem und demselben Abschnitte besprechen. Weniger abhängig zeigte sich der Erfolg von der Rotationsgeschwindigkeit. Gleichwohl suchte ich auch diesen Factor nach Kräften zu eliminiren. Es geschah, indem ich die Kurbel während aller Versuche möglichst constant nach dem Tacte eines Pendels drehte, dessen ich ohnehin für die meisten Vergleiche benöthigt war.

Als Vergleichsmomente konnte ich den quantitativen und intensiven Effect kaum berücksichtigen, des unausgesetzten

Polwechsels halber, und weil ich die Electroden wenig oder gar nicht voneinander trennen durfte. Nur wo diese Wirkungen wesentlich differirten, sodass Ohr und Auge unmittelbar sicher entscheiden konnten, habe ich die diesbezüglichen Unterschiede kurz notirt. Die Hauptvergleichsmomente bildeten die Fragen, wie weit die Maschine überhaupt bei geschlossenen Electroden constant wirksam war, und wie schnell hierbei die Stromwendungen einander folgten. Daneben wurde gelegentlich der electrische Zustand der Belegungen mit Hülfe eines Electroskopes untersucht.

Um die Schnelligkeit des Polwechsels festzustellen, musste ich eine grössere Zahl von Perioden in Rechnung ziehen, da der fragliche Wechsel keineswegs regelmässig erfolgte, und es somit einen mittleren Werth zu bestimmen galt. Dieser Werth ergab sich unmittelbar in Secunden, da das bereits gedachte Pendel zufällig ein Secundenpendel war.

Noch bemerke ich, dass die bewegliche Scheibe 400 mm gross, und dass die Luftbeschaffenheit im Durchschnitt keine besonders günstige war.

Zunächst verlängerte ich die Belegungen über das in Fig. 8 Taf. IV veranschaulichte Maass, wobei ich die Conductoren jedoch stets nach ihrer Endkante gerichtet liess. Der quantitative Effect schien noch längere Zeit zu wachsen, während sich in der Schlagweite eher eine Abnahme zu bekunden schien. Ueberhaupt wirksam aber war die Maschine selbst in dem Falle noch, wo die Belegungen einander fast unmittelbar berührten, d. h. bei einem Abstande von 5 bis 10 mm etwa, während sich bei grösserer Nähe am Ende die Wirksamkeit verlor.

Nunmehr trennte ich jede Belegung in zwei Theile, die ich jedoch wieder durch einen mittleren schmalen Stanniolstreifen verband, d. h. ich verjüngte jede Belegung in ihren mittleren Theilen, ohne die Länge und die Form des Anfangs- und Endstückes zu ändern. Die Wirkung wurde hierdurch kaum geändert, mochte die Gesammtfläche auch kaum ein Drittel der früheren repräsentiren.

Hierauf änderte ich den letzteren Versuch in der Weise

ab, dass ich das Anfangs- und Endstück nicht von gleicher, sondern möglichst nngleicher Grösse wählte, und verglich die Wirkung, wenn einmal das Anfangs-, das andere mal das Endstück das grössere war. Taf. IV Fig. 9 und 10 zeigen die beiderseitige Anordnung; doch kann man eine und dieselbe Armirung der festen Scheibe auch für beide Fälle benutzen, wenn man letztere eventuell verschiebt und die bewegliche Scheibe in entgegengesetzter Richtung rotiren lässt. Man möchte wohl nach der anfangs gedachten Erörternng annehmen, dass die Anordnung Taf. IV Fig. 9 bei weitem die vortheilhaftere sei. Statt dessen stellte sich auch hier in beiden Fällen kein namhafter Unterschied der Wirkungsweise heraus.

Nun suchte ich bei derselben Länge der Belegnng die Stanniolmasse zunächst auf ein Minimum zu reduciren. Dies geschah, indem ich zwei einfache schmale Streifen, wie Taf. IV Fig. 11 zeigt, rechtwinklig aufeinander stossen liess. Hiermit wurde der Effect total verändert. Es fand überhaupt keine Stromumkehrung, vielmehr nur eine einzige Periode statt. Die Wirkung war aber keineswegs beständig; es trat anfangs eine Verstärkung und dann eine successive Abnahme derselben ein. Nach 10 bis 12 Secunden hörte sie ganz auf, während früher nach 2 bis 3 Secunden allemal eine Stromwendung zu erfolgen pflegte. Ganz ähnlich verhielt sich eine Armatur, in welcher die Stanniolstreifen durch zwei aufeinander stossende Drähte vertreten waren. Ich befestigte sie, nachdem ich sie zusammengelöthet, mit Hülfe eines Korkscheibchens, welches der Glasfläche angeheftet war. Auch hier trat eben nur eine einzige Periode von längerer Daner und dann ein Erlöschen der Wirkung ein.

Für eine unbegrenzte Wirkungsdauer schien also der Polwechsel nnd für diesen wieder eine gewisse Grösse leitender Fläche nöthig. Es konnte aber auch sein, dass zu gleicher Zeit die Form der Fläche über die Möglichkeit eines Polwechsels entschied. Um hierüber schlüssig zu werden, heftete ich zunächst ein kleines Stanniolscheibchen und nach und nach ein grösseres, wie in Taf. IV Fig. 12, der Mitte der circularen Streifen an. Bald trat dann auch wieder

der Polwechsel und mit ihm die unbegrenzte Dauer der Thätigkeit ein. Jedes Scheibchen mochte hierbei die Grösse eines Zweimarkstücks und jede Belegung inclusive der Streifen etwa die doppelte Grösse haben. Hierauf brachte ich die Scheibchen aus der Mitte der circularen Streifen den Conductoren gegenüber, ohne dass der Erfolg ein anderer war. Dann stellte ich sie ganz an den Anfang der circularen Streifen, wie in Taf. IV Fig. 13, und wieder mit gleichem Erfolge. Endlich nahm ich das Scheibchen der einen Seite fort, und auch so wurde die Thätigkeit der Maschine nicht gestört. Hieraus schloss ich denn, dass die Möglichkeit des Polwechsels nicht von der Form, sondern nur von der Grösse der Belegungen, oder richtiger von der Grösse einer Belegung abhängig sei.

Dieselben Versuche entschieden gleichzeitig über eine andere Frage, nämlich wie weit die Schnelligkeit des Polwechsels von der Form der Belegungen abhängig sei. Es zeigte sich nämlich, dass die Perioden merklich kürzer wurden, als ich die Scheibchen aus der Mitte der radialen Streifen nach dem Anfange derselben verschob. Noch grösser wurde der Unterschied, als ich den Anfang jener Streifen zuspitzte und sie einmal so wirken liess und dann, wenn das Scheibchen die Spitze verdeckte. Im ersteren Falle konnte ich eine Periodendauer von 7 bis 8, im letzteren nur eine solche von 4 bis 5 Secunden constatiren. Die längsten Perioden, nämlich solche von 10 bis 12 Secunden, ergaben sich, als ich die Scheibchen mehr den Conductoren gegenüber stellte.

Auf die Schnelligkeit des Polwechsels mochte aber gleichzeitig die Länge der Belegungen influiren, und wieder anders je nach ihrer Leitungsfähigkeit, und anders je nach ihrer Form. Um dies zu entscheiden, wählte ich zunächst Stanniolbelegungen gewöhnlicher Form, längere und kürzere, von derjenigen Grösse etwa, wie sie gleichzeitig in Fig. 14 Taf. IV dargestellt sind. Wenn ich keine grösseren wählte, so geschah es, um sie schneller wechseln zu können, weil ich die Resultate zugleich mit den folgenden vergleichen wollte. Ich fand die Schnelligkeit des Polwechsels für beide Längen

gleich. Die Periodendauer betrug durchschnittlich 1 bis 2 Secunden. Nun nahm ich statt des Metalles Papier von sonst genau derselben Form und denselben Dimensionen. Hier ergab sich für die längeren Belege eine Dauer von 8 bis 9, für die kürzeren dagegen nur eine solche von 3 bis 4 Secunden. Nun nahm ich noch kürzere Papierbelege, aber ungleich lange Drähte, welche jenen voraufgingen und genau so weit als die früheren Belege reichten. Hier stellte sich für die längeren eine Dauer von 40 bis 60, für die kürzeren eine solche von 25 Secunden ein. Die Schnelligkeit des Polwechsels variirt also für gewöhnliche metallische Belege kaum mit der Länge der Belege, stark jedoch für Papier und besondere Formen. Aehnliches ergab sich auch aus anderweitigen Versuchen, in denen ich längere Metallbelege und statt der Metalldrähte Cartonspitzen wirken liess.

Als ich dieselben Versuche bei ungünstiger Witterung wiederholte, stellte sich eine unerwartete Abweichung ein. Es zeigte sich, dass sich die kürzeren Belegungen ähnlich verhielten, wie ich es oben für eine minimale Grösse beschrieben habe. Es erfolgte eine anfängliche Verstärkung, aber kein Umschlag, oder es erfolgte ein einmaliger, selten ein zweifacher, und hierauf hörte die Wirkung auf. Der Wechsel folgte aber schnell, so lange die Belegungen die gewöhnliche Form hatten, d. h. so lange ich denselben nicht, wie oben, eine Spitze voraufgehen liess. Die längeren Stücke zeigten zu derselben Zeit eine solche Unterbrechung nicht. Deshalb mag die Möglichkeit eines Polwechsels wohl auch theilweise von der Länge der Belege abhängig sein.

Zu einer anderen Zeit (die Luft war voraussichtlich noch feuchter) trat bei denselben Versuchen eine ganz neue Wirkungsweise an den Tag, nur insofern vielleicht nicht ganz neu, als ich schon vor Jahren an der Maschine mit zwei entgegengesetzt rotirenden Scheiben einmal etwas Aehnliches beobachtet hatte.[1]) Nach zwei bis drei Umschlägen, wie oben beschrieben, aber diesmal auch bei den längeren Belegen, hörte die äussere Wirkung völlig auf, aber nur die äussere,

1) Holtz, Pogg. Ann. **130.** p. 1869. 1867.

d. h. der Strom in den Entladungsstangen, während die Maschine im Inneren noch fortgesetzt thätig blieb. Die Electroden konnten nun auch beliebig entfernt, und aus jeder für sich constant Funken gezogen werden. Auch aus den Belegungen selbst konnte man Funken ziehen, sie auch zeitweise berühren, ohne dass die Thätigkeit erlosch. Zwischen den Electroden selbst aber sprangen niemals Funken über; dies bewies, dass zu gleicher Zeit wenigstens auf beiden immer dieselben Electricitäten herrschten. Letzteres zeigte sich auch, wenn ich beide zugleich mit Probestäbchen berührte und die Stäbchen einem geladenen Electroskop gegenüber hielt. Hierbei zeigte sich aber nebenbei ein Wechsel der Polarität, da beide Stäbchen bald positiv, bald negativ geladen waren. Eine analoge Prüfung der Belegungen ergab dasselbe Resultat. Auf beiden fand ich gleichzeitig dieselben, aber nacheinander entgegengesetzte Electricitäten vor. Nach dem Tacte des Geräusches zu schliessen, musste der Wechsel aber äusserst schnell sein. Er musste mindestens schon bei jeder halben Scheibenumdrehung erfolgen. Diese Schnelligkeit bekundete sich auch darin, dass man im Dunkeln an beiden Einsaugern scheinbar ganz dieselben Lichterscheinungen sah. Als ich an den Anfang je einer Belegung eine längere Stanniolspitze setzte, konnte ich es dahin bringen, dass sich bei Berührung der Electroden wieder die normale Wirkungsweise etablirte. Entfernte ich sie weit voneinander, so trat aber die anomale wieder hervor. Bei gewisser Nähe wechselte unter intermittirenden Funken die anormale mit der normalen ab. Machte ich die Stanniolspitze noch länger, so fand nur die normale Wirkungsweise statt, d. h. ich durfte die Electrode nur wenig trennen, wenn sich die Thätigkeit nicht ganz verlieren sollte. Sehr wahrscheinlich hat sich dieselbe merkwürdige Wirkung auch bei meinen früheren Versuchen gelegentlich dargeboten, ohne dass ich ihrer gewahr geworden bin. Vielleicht hängt sie auch weniger von der Luftfeuchtigkeit als von einer bestimmten Grösse der Belegungen oder ihrem Verhältnisse zum Scheibendurchmesser ab.

Die eben erwähnten electroskopischen Versuche führten

mich auf die Idee, auch bei normaler Thätigkeit den electrischen Zustand der Belegungen näher zu prüfen und zu versuchen, ob die fragliche Trennung der Electricitäten innerhalb der Belegungen nicht gleichfalls electroskopisch nachzuweisen wäre. Dies konnte nicht so geschehen, dass man verschiedene Stellen der Belegung nacheinander mit ein und demselben Probestäbchen untersuchte. Des schnellen Polwechsels halber war es vielmehr nöthig, auch hier eine gleichzeitige Prüfung der betreffenden Stellen vorzunehmen. Ferner musste die Berührung, oder richtiger das Abheben der Stäbchen von der Belegung, im Maximum der Wirksamkeit erfolgen, d. h. möglichst in der Mitte der Perioden, weil so am ersten ein sicheres Resultat zu hoffen war. Ich wandte nun zunächst die bisherigen Probestäbchen an, welche als Kopfstück eine kleine Metallkugel besassen. Ich berührte damit gleichzeitig den Anfang und das Ende einer Stanniolbelegung von Form und Grösse der längeren in Fig. 14 Taf. IV. Beide Kugeln wurden fast immer in gleichem Sinne electrisch, aber jene, welche den Anfang traf, sehr schwach, jene, welche das Ende traf, sehr stark. Die Electricität war natürlich dieselbe wie diejenige, mit welcher die bewegliche Scheibe der Belegung gegenübertrat. Nun gab ich den Belegungen eine Form, wie in Fig. 15 Taf. IV, die ich nebenbei noch zu einem anderweitigen Vergleiche benutzen wollte. Hierbei fand sich auf jener Kugel, welche den Anfang traf, schon häufiger die entgegengesetzte Electricität, als auf den anderen Kugeln vor. Hierauf wandte ich statt der Kügelchen kleine Scheibchen an, damit die metallische Prüfungsfläche vollständig in die Ebene der Belegung falle. Es geschah einfach, indem ich auf die Enden zweier quadratischer Siegellackstangen kleine Stanniolstücke klebte. Jetzt erhielt ich am Anfang der Belegung fast immer die entgegengesetzte Electricität, als das Ende derselben zeigte. Endlich stellte ich eine Anordnung wie in Fig. 16 Taf. IV her; ich gab der Maschine eine Stellung, bei welcher die Scheiben eine horizontale Lage hatten. Statt der bisher festen Stanniolstücke der Belegungen fungirten lose aufliegende Hohlscheiben mit isolirenden Griffen. Berührte ich

die obere Seite je zweier, welche einer Belegung entsprachen. wie bisher, so erhielt ich von beiden in allen Fällen dieselbe Electricität. Hob ich sie jedoch selbst ab und prüfte ihr Verhalten am Electroskop, so traf ich auf beiden allemal entgegengesetzte Electricitäten an. Der letzte Versuch ist wohl der sicherste Beweis, dass innerhalb der Belegungen wirklich die fragliche Scheidung vor sich geht. Er zeigt aber zugleich, dass sich eine solche Scheidung nicht blos nach der Länge, sondern eventuell auch nach der Dicke der Belegungsstücke vollzieht. Die Anfangstheile sind also sicher mit der beweglichen Scheibe ungleichnamig electrisch; jedoch nur diejenigen, welche unmittelbar der Glasfläche angeheftet sind. Alles, was im Sinne der Rotation folgt, oder was körperlich absteht, hat mit der beweglichen Scheibe dieselbe, und zwar freie Electricität.

Die Scheidung in der Dicke muss aber die Scheidung in der Länge schwächen. Deshalb kann es nicht vortheilhaft sein, wenn man den Belegungen körperliche Formen gibt. Um festzustellen, wieweit sich eine solche Schwächung fühlbar macht, verglich ich zunächst den Effect der beiden Anordnungen in den Figuren 15 und 16 Taf. IV. Der Polwechsel erfolgte in beiden Fällen fast gleich schnell; es ergab sich, wie bei anderen Metallbelegen, eine Periodendauer von 1 bis 2 Secunden. Die quantitative Wirkung und gleichzeitig die intensive sprachen sich aber entschieden zu Gunsten der Flächenbelege aus. Ueber dieselbe Frage liess sich indessen noch auf andere Weise entscheiden, und für diesen Zweck traf ich eine Anordnung, wie sie in Fig. 17 Taf. IV veranschaulicht ist. Ich nahm kurze Papierbelege und klebte auf jedes ein Holzpflöckchen; zwei andere klebte ich auf die reine Glasfläche in einem Abstande von 90°. Die Pflöckchen verband ich beziehungsweise durch Drähte, deren mittlerer Theil bogenförmig nach hinten gerichtet war. Ich verglich nun die Wirkung der Maschine, wenn diese Bogen das eine mal eine geringere, das andere mal eine grössere Ausdehnung hatten. Der Effect wurde entschieden durch eine grössere Länge der Bogen geschwächt, und bei gewisser Länge konnte überhaupt gar keine Wirkung mehr erzwungen werden.

Hiernach ging ich daran, zu untersuchen, ob nicht Ausströmungen aus den Belegen nach der Glasfläche mit eine günstige Wirkung bedingen möchten. Die Verlängerung der Perioden bei jenen Anordnungen, in welchen ich dünne Leiter zu Anfangsstücken der Belegungen machte, mochten auf solcher Ausströmung beruhen. Um dies klar zu stellen, setzte ich zunächst an kurze Belegungen, wie Fig. 18 Taf. IV zeigt, zwei längere Drähte an, mit Hülfe der noch an der Scheibe befindlichen Pflöcke. Die Anfangsenden der Drähte lagen lose auf diesen Stützen und waren absichtlich von der Glaswand um einige Millimeter entfernt. Dass hier wirklich periodische Ausströmungen erfolgten nach dem Verlauf der Stromwendungen, liess sich im Dunkeln leicht constatiren. Die mittlere Dauer der Perioden betrug 45 Secunden, wenn ich die Maschine bei dieser Anordnung wirken liess. Ich änderte nun im übrigen gar nichts, nur dass ich über die Drahtenden zugeschmolzene Glasröhren schob. Die Wirkung war nach dem Geräusche eine schwächere, und die mittlere Periodendauer belief sich nur auf 25 Secunden. Bei gewöhnlichen Metallbelegen, gleichviel von welcher Länge, hatte sich ein Mittelwerth von ein bis zwei Secunden ergeben. Die Wirkung der Drähte war also nicht allein der Ausströmung zu verdanken, doch trug diese hiernach mit zur Verlängerung der Perioden bei. In feuchterer Luft fanden zwischen isolirten und nicht isolirten Drahtspitzen wiederholt noch grössere Wirkungsunterschiede statt.

Nun versuchte ich, die ganze Armatur einzuschliessen, konnte dies aber nur dadurch, dass ich dem eigentlichen Belege eine sehr geringe Ausdehnung gab. Das Resultat hat daher auch nur einen beschränkten Werth; gleichwohl theile ich es mit, da es doch vielleicht eine allgemeinere Bedeutung haben könnte. Ich nahm zwei weite Glasröhrenstücke, die an ihrem einen Ende zugeschmolzen waren, und beklebte sie inwendig der Länge nach mit einem breiten Streifen Stanniol. In das offene Ende kittete ich eine längere enge Röhre, welche einen Draht beherbergte, und deren freies Ende gleichfalls zugeschmolzen war. Das Ganze wurde, wie Fig. 19 Taf. IV zeigt, mit Hülfe zweier Korke so befestigt, dass die

Belegung dem betreffenden Conductor gegenüberstand. Neben diesen Stücken fertigte ich aber gleichzeitig noch zwei andere genau gleiche an, nur dass hier die beiden Röhren geöffnet waren. Die letzteren wurden jedesmal zuerst geprüft und hiernach erst die ersteren dem Versuche unterworfen. Die Wirkung jener, deren Enden offen waren, war an verschiedenen Tagen sehr ungleich, und hieran war wohl die Kleinheit der Belege schuld. Im Durchschnitt jedoch erhielt ich eine fortgesetzte Wirkung und lange Perioden, wie nach früherem zu erwarten war. Die Wirkung jener mit zugeschmolzenen Enden war jedoch allemal dieselbe, und zwar so, wie bei einer Belegung von minimaler Grösse. Ich erhielt nur eine, und zwar gleichfalls eine längere Periode, in welcher die Wirkung allmählich abnahm und dann vollständig erlosch

Ich schliesse hieran zunächst einige weitere Beobachtungen und Bemerkungen, die Ursache des Polwechsels betreffend. Ich war immer der Meinung, dass die Hauptursache derselben auf der Polarisirung der inneren festen Glaswand beruhe. Hierfür spricht am meisten, dass bei der gewöhnlichen Maschine niemals Stromumkehrungen erfolgen, wenn die innere Glaswand mitbelegt ist, und die Electroden geschlossen sind. Auch das ist eine sichere Stütze dieser Meinung, dass die zweite Periode an Länge stets die erste weit übertrifft, eine Erscheinung, welche mir gerade bei den vorliegenden Versuchen wegen der allgemein kürzeren Perioden am deutlichsten in die Augen fiel. Die Entfernung der angesammelten Electricität bedarf nicht minder einer gewissen Zeit, als eine solche für ihre Ansammlung nöthig ist. In der ersten Periode handelt es sich nur um die letztere; in der zweiten geht dieser die erstere voraus. Welches ist nun aber der Grund, dass unter Verhältnissen, wie die vorliegenden, der Polwechsel ungleich häufiger, als bei der gewöhnlichen Maschine ist. Hieran hat meiner Ansicht nach vor allem das Fehlen der Seitenöffnungen im Verein mit der eigenthümlichen Lage der Conductoren schuld. Das erstere zunächst für sich, indem es die Spannung der Belegungen schwächt, sodass die Polarisirung schneller ihr

Maximum erreichen kann. Dann beides in Gemeinschaft, sofern es veranlasst, dass die bewegliche Scheibe, je stärker die Polarisirung wird, um so schwerer die frühere Ladung abgeben kann. Hier kann letztere ja nur dadurch frei werden, dass die gleichnamige Electricität der Belegungen auf dieselbe drückt; und dieser Druck verringert sich in dem Maasse, als die Polarisirung ihm entgegenwirkt. Wo Seitenöffnungen sind, und die Conductoren denselben nahe stehen, entladet sich die bewegliche Scheibe ohne weiteres und sicher, wenigstens wenn die Schliessung nicht unterbrochen ist. Dass die Stellung der Conductoren mit eine wesentliche Rolle spielt, erkennt man am besten, wenn man bei der gewöhnlichen Maschine auch nur zwei Conductoren und in verschiedenen Lagen wirken lässt. Je entfernter man diese den Oeffnungen stellt, um so grösser wird zwar der quantitative, aber um so geringer zugleich der intensive Effect, und um so häufiger stellen sich Stromumkehrungen ein. Stehen sie ganz fern den Oeffnungen, so finden auch bei der gewöhnlichen Maschine, wie hier, nur in grösseren Zeiträumen, bei geschlossenen Electroden constant Stromumkehrungen statt. Dass bei metallischen Belegen der Stromwechsel so viel häufiger ist, als bei Papier, mag darin begründet sein, dass wegen der anfänglich stärkeren Wirkung die Polarisirung soviel schneller wächst. Unter den vorliegenden Verhältnissen erscheint mir dies wenigstens als der Hauptgrund, da wegen der geringen Spannung die plötzlichen Verluste metallischer Belege nur eine geringe Rolle spielen können. Manche Einzelheiten des Polwechsels sind freilich hiermit noch nicht erklärt, und es soll auch nicht behauptet werden, dass derselbe nothwendig an die Polarisirung gebunden sei. Dass dies nicht immer der Fall, beweist jene eigenthümliche Wirkungsweise, in welcher die Maschine nur innerlich wirkt und nebenbei das folgende Experiment, bei welchem jede Polarisirung ausgeschlossen ist. Ich wandte Stanniolbelege an etwa von der Länge der grösseren in Fig. 14 Taf. IV, aber auf beiden Seiten der festen Scheibe, und sie standen durch einen Stanniolstreifen, welcher über den Rand lief, miteinander in Verbindung. Die Maschine wurde bei dieser An-

ordnung nur schwer erregt, die Wirkung war sehr schwach und durchschnittlich auch nur von kurzer Dauer. Während der Thätigkeit fanden manchmal allerdings keine Stromumkehrungen statt, meistens aber doch, und zwar pflegte die Wirkung dann schon nach wenigen Umschlägen aufzuhören.

Ob eine unbegrenzte Wirksamkeit der Maschine ohne Seitenöffnungen den Polwechsel nun wirklich zur Voraussetzung hat? Ich glaube es, wenn ich zur Zeit auch noch nicht den Zusammenhang ganz verstehe. Am meisten spricht dafür, dass die Thätigkeit bei Anwendung sehr kleiner Belegungen, trotz anfänglich kräftiger Wirkung, doch nach und nach, ohne dass ein Polwechsel entstünde, völlig erlischt. Weshalb unter solchen Verhältnissen ein Polwechsel nicht entstehen kann, ist freilich ein Punkt, welcher neben manchen anderen noch der Erklärung bedarf.

Ich führe nun noch einige Modificirungen auf, welche auf die Anwendung der sogenannten Hülfsconductoren beruhen. Es war von vornherein wahrscheinlich, dass solche auch hier anwendbar wären, und dass sie mehr oder weniger ähnlich, wie bei der gewöhnlichen Maschine, wirken würden. Trifft man die Anordnung so, wie es Fig. 20 Taf. IV zeigt, so kann man die Electroden beliebig voneinander trennen, ohne dass die Wirkung unterbrochen wird; aber man darf sie nicht vollständig zur Berührung bringen, oder wenigstens nicht auf längere Zeit, ohne dass die Wirkung verloren geht. Trifft man die Anordnung aber so, wie Fig. 21 Taf. IV zeigt, so kann man die Electroden beliebig sowohl einander nähern, als von einander entfernen. Die Wirkung wird dadurch nicht aufgehoben, mag dieselbe äusserlich auch nur eine geringe sein. In Fig. 20 Taf. IV stehen die Polconductoren der vollen Belegung gegenüber, in Fig. 21 Taf. IV nur einem schmalen Streifen, auf welchen die volle Belegung erst später folgt. Im ersteren Falle dürfen wir die Polconductoren um deswillen nicht völlig schliessen, weil die Scheidung der Electricitäten innerhalb der Belege dann nach beiden Schliessungen und nach jeder anders zu erfolgen hätte. Im letzteren Falle ist die vertheilende Wirkung der

Hauptschliessung nur gering. Die Scheidung kann fast ebenso erfolgen, als wenn jene überhaupt nicht vorhanden wäre. Die Polconductoren wirken hier also nicht als Ladungsconductoren, sondern sie nehmen der Scheibe nur theilweise ihre frühere Ladung fort. Aber blos annähernd erfolgt die Vertheilung so, als ob die Hauptconductoren ganz fehlten. In etwas stören sie jene doch, und in dem Maasse mehr, als die Electroden genähert sind. Wir spüren das leicht an dem Gräusche, welches entschieden wächst, wenn wir jene zunächst in Berührung bringen und dann immer weiter von einander stellen. Die Schlagweite war selbstredend auch bei dieser Anordnung nur gering, aber sie zählte doch eher nach Centimetern, während sie sonst nur nach Millimetern zu berechnen war. Die Quantität war andererseits nur die Hälfte der früheren oder noch weniger, weil nur der Entladungsstrom und auch dieser eben nur theilweise zu gewinnen war. Der Polwechsel wurde nicht aufgehoben, aber doch aufgeschoben. Es gab Perioden von 100 bis 300 Secunden Länge.

Vergleichen wir nun mit letzterer Form die gewöhnliche Maschine — ich habe sie in Fig. 22 Taf. IV des besseren Vergleichs halber in correspondirender Grösse beigefügt, — so sind die Hauptunterschiede, abgesehen von den Seitenöffnungen, dass die Polconductoren den Hülfsconductoren ferner und gleichzeitig der vollen Belegung gegenüber stehen. Dass sie so stehen dürfen, deutet freilich darauf hin, dass die Scheidung der Electricitäten innerhalb der Belegungen hier kein nothwendiges Erforderniss der Wirkung ist. Und sie ist es in der That nicht, weil mit Hülfe der Seitenöffnungen die Belegungen ihrer ganzen Ausdehnung nach ohnehin eine sichere und starke Ladung empfangen. Dies schliesst jedoch keineswegs aus, dass die fragliche Scheidung hier nicht auch mitwirkt, wenn sie auch nicht allemal so wirkt, dass sie für sich allein schon die Erhaltung der Wirksamkeit bedingen würde. Und dass sie eventuell mitwirkt, dafür ist der sicherste Beweis, dass die innere Thätigkeit auch hier abnimmt, wenn wir bei Anwendung

der Hülfsconductoren die Electroden näher zu einander stellen. Ich habe diese Eigenthümlichkeit schon wiederholt in meinen Arbeiten angedeutet, ohne eine Erklärung zu geben, und ich will offen bekennen, dass ich die Ursache auch erst neuerdings begriffen habe. Bei geschlossenen Electroden wirkt eben die fragliche Scheidung nicht mit, oder es tritt vielleicht gar eine Scheidung ein, welche nach entgegengesetzter Richtung wirkt. Ich habe in Anbetracht dieser Schwächung daher wiederholt empfohlen, bei Versuchen mit geringer Schlagweite die Hülfsconductoren womöglich gar nicht zu gebrauchen. Dass ohne Hülfsconductoren die fragliche Scheidung in günstigem Sinne mitwirkt, dafür ist der beste Beweis, dass der quantitative Effect wächst, wenn wir die feste Scheibe der Rotationsrichtung entgegendrehen. Gleichwohl habe ich eine solche Lage der Hauptconductoren, wo sie den Oeffnungen ferner stehen, wegen der Abnahme des intensiven Effectes und der zunehmenden Häufigkeit des Polwechsels nie empfohlen. Die letztere Erscheinung ist ein neuer Beweis, dass die fragliche Scheidung mit eine Rolle spielt, und als ein weiterer dürfte der plötzliche Polwechsel bei gewissen Entladungen zu erachten sein. Bei Anwendung der Hülfsconductoren nämlich und ganz besonders, wenn die Belegungen theilweise metallisch sind, schlägt der Strom leicht plötzlich um, wenn sich die Condensatoren in grösserer Schlagweite entladen. Auch in feuchter Luft findet leicht bei gewöhnlichen Papierbelegungen dasselbe statt, weil sie unter solchen Verhältnissen eben zu besseren Leitern geworden sind. Ein Funke wirkt aber einer plötzlichen Schliessung der Polconductoren gleich, welche ihrerseits anf Momente einen anderen Scheidungsprocess etablirt. Denn gedachte Scheidung, um welche es sich hier handelt, äussert sich als Influenzwirkung sicher momentan, während eine Umladung der Belegungen durch Speisung doch immer nur successive erfolgen kann.

Weshalb sollte aber auch bei der gewöhnlichen Maschine eine Vertheilung der Electricität innerhalb der Belegungen nicht ebenso gut statthaben, als sie statt hat, wenn die Seitenöffnungen nicht vorhanden sind? Ein Theil der Be-

legungen, und wären es auch nur die Cartonspitzen, geht doch allemal den Conductoren, und wären es auch nur die Hauptconductoren, voran. Dies genügt, dass sich ein Vertheilungsprocess etabliren kann, mag derselbe, wie bereits hervorgehoben, auch nicht allemal derart sein, dass er für sich schon die Wirksamkeit erhalten könnte. Auf die Cartonspitzen wirken ja nicht blos diejenigen Glaspunkte, welche sich gerade entladen, sondern alle voraufgehenden in grösserem Abstande, und diese wirken eben durch Influenz. Dass die Belegungen durch erstere eine directe Ladung empfangen, stört in nichts die vertheilende Wirkung, welche letztere Punkte üben. Für den Act der Ladung ist die Länge der Belegung gleichgültig, für die Vertheilung spielt ihre Länge bis zur nächsten Erregungsstelle allerdings eine wesentliche Rolle. Diese Länge ist hier bedingungsweise nur eine geringe, aber dafür wird die Vertheilung durch das Vorhandensein der Oeffnungen sicher verstärkt. Jede feste isolirende Fläche übt immer einen bindenden Einfluss auf die Electricität der beweglichen Scheibe und stumpft ihre Wirkung nach aussen ab. Es ist wahrscheinlich, dass hier gerade der Oeffnungen halber auch bei kürzeren Belegen die gedachte Scheidung schon eine sehr erhebliche ist. Eine Scheidung der Electricitäten durch Influenz bei gleichzeitiger Ladung durch Mittheilung spielt übrigens schon bei der Reibzeugmaschine eine Rolle. Wir wissen, dass wir längere Funken erhalten, wenn wir den Conductor länger machen, wenn wir dabei auch seine Oberfläche nicht vergrössern. Für den Ladungseffect wäre die Länge auch hier gleichgültig; aber es handelt sich zugleich um die Influenzwirkung aller Glaspunkte, welche sich an der Ladung noch nicht betheiligen können. Aus diesem Grunde erhalten wir längere Funken, wenn wir die funkengebende Stelle an das Ende eines längeren Leiters verlegen.

Wie gross ist nun wohl der Effect eines Verstärkungsprocesses, welcher allein auf gedachte Scheidung basirt, d. h. wie man ihn günstigsten Falles ohne Seitenöffnungen erreicht, verglichen mit dem Effecte der Verstärkungsprocesse, wie sie gemeinsam in der gewöhnlichen Maschine thätig sind?

Für die quantitative Wirkung fehlt nach früheren Bemerkungen der genaue Maassstab. Sie mag bei 1 bis 2 Milli. metern Schlagweite indessen nicht allzusehr in beiden Fällen differiren. Die intensive aber — und von ihr hängt bei grösserer Schlagweite doch wesentlich die quantitative ab — ist nach dem Maximum der beiderseitigen Funkenlängen bei der gewöhnlichen Maschine sicher um das Zwanzigfache überlegen. Hiernach meine ich denn, dass, wenn man etwa eine solche Anordnung träfe, dass in einer Maschine ohne Seitenöffnungen die Belegungen, etwa durch Zuleiter, so stark electrisirt würden, als sie es in einer gewöhnlichen Maschine sind, man wohl berechtigt wäre, in dem nunmehrigen Effecte denjenigen Antheil, welcher auf die anfangs gedachte Verstärkung für sich allein fiele, als ganz nebensächlich zu betrachten.

VI. *Ueber die Entwickelung polarer Electricität in hemimorphen Krystallen durch Aenderung des Druckes in der Richtung der unsymmetrisch ausgebildeten Axen*[1]*; von W. Hankel.*

(Aus den Berichten der math.-phys. Classe der k. sächs. Ges. der Wiss 1880; mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

Die Herren Jacques und Pierre Curie haben die Entdeckung gemacht[2]), dass beim Zusammenpressen hemimorpher Krystalle in der Richtung ihrer unsymmetrisch ausgebildeten Axen, und ebenso auch wieder beim Nachlassen einer solchen Pressung an den Enden der genannten Axen entgegengesetzte Electricitäten auftreten, und zwar in der Weise, dass jedes Ende beim Zusammendrücken gerade die entgegengesetzte Polarität zeigt, als beim Nachlassen des Druckes. Sie stellen diese Vorgänge in Parallele mit der

1) Vorgetragen in der Sitzung vom 24. Nov. 1880.

2) Jacques und Pierre Curie, Compt. rend. **91.** p. 294 u. 295. 1880.

auf denselben Krystallen durch Aenderungen der Temperatur erzeugten Thermoelectricität, und halten sich zufolge ihrer Untersuchungen zu dem Ausspruche des nachstehenden allgemeinen Gesetzes berechtigt:

„Quelle que soit la cause déterminante, toutes les fois, qu'un cristal hémièdre à faces inclinées, non conducteur, se contracte, il y a formation de pôles électriques dans un certain sens; toutes les fois, que le cristal se dilate, le dégagement d'électricité a lieu en sens contraire."

An dieses allgemeine Gesetz fügen sie noch folgenden Zusatz an: „Si cette manière de voir est exacte, les effets dus à la compression doivent être de même sens que ceux dus à l'échauffement dans une substance possédant suivant l'axe d'hémièdrie un coëfficient de dilatation negatif."

Die Herren J. und P. Curie heben hervor, dass sich ihre Untersuchungen erstreckt haben auf die Krystalle der Blende, des chlorsauren Natrons, des Boracits, des Turmalins, des Bergkrystalles, des Kieselzinkerzes, des Topases, der gewöhnlichen Weinsäure, des Zuckers und des Seignettesalzes.

Das obige Gesetz, so sehr es auch durch die in ihm aufgestellte einfache Beziehung zwischen den Verschiebungen der Molecüle und der infolge derselben auftretenden Electricitäten für sich einnehmen möchte, hat aber, wie ich zeigen werde, keine allgemeine Gültigkeit. Während bei einem Theile der hemimorphen Krystalle Druck und Erkaltung, und ebenso wieder Nachlassen des Druckes und Erwärmung die gleiche electrische Polarität erzeugen, tritt bei einem anderen Theile der umgekehrte Vorgang ein; es geben bei diesen letzteren Krystallen Druck und Erwärmung, und ebenso wieder Nachlassen des Druckes und Erkaltung dieselbe Art von electrischer Spannung an den Enden der hemimorphen Axe.

Unter den von J. und P. Curie zum Beweise der Allgemeingültigkeit des aufgestellten Gesetzes angeführten Krystallen finden sich zunächst drei (die Blende, das chlorsaure Natron und das Seignettesalz), deren thermoelectrisches Verhalten noch nicht hinreichend festgestellt ist. Ich lasse dieselben also für jetzt bei Seite. Ferner findet sich in jener

Aufzählung der Topas. Die Krystalle dieses Minerales sind aber, wie ich bereits im Jahre 1869 in meiner Abhandlung über die thermoelectrischen Eigenschaften des Topases[1]) nachgewiesen habe, nicht hemimorph. Es bleiben also aus dem obigen Verzeichnisse als thermoelectrisch sicher bestimmte, hemimorph gebildete Krystalle nur übrig: der Boracit, der Turmalin, der Bergkrystall, das Kieselzinkerz, die gewöhnliche Weinsäure und der Rohrzucker.

Ausser den von J. und P. Curie untersuchten Substanzen existiren nun aber noch einige sehr ausgezeichnet hemimorphe und zugleich stark thermoelectrische; das neutrale weinsaure Kali[2]), der Milchzucker[3]) und der Struvit.

Bei sechs der genannten Substanzen, dem Boracit, dem Turmalin, dem Kieselzinkerz, der Weinsäure, dem Rohrzucker und dem Milchzucker, geben Pressung und Abkühlung die gleiche Polarität, und ebenso wieder Nachlassen des Druckes und Erwärmung. Bei den drei übrigen, dem Bergkrystalle, dem neutralen weinsauren Kali und dem Struvit, erzeugt dagegen Pressung dieselbe Electricität wie Erwärmung, und Nachlassen des Druckes dieselbe wie Erkaltung.

Von diesen drei letzten Substanzen sind das neutrale weinsaure Kali und der Struvit von J. und P. Curie nicht geprüft worden, wohl aber der Bergkrystall. Es bedarf daher einer Erläuterung, wie die Genannten dazu gekommen sind, ihre Beobachtungen am Bergkrystalle als eine Bestätigung ihres Gesetzes zu betrachten, obwohl solche, wie zuvor angeführt, thatsächlich mit demselben im Widerspruche stehen.

In meiner Abhandlung über die thermoelectrischen Eigenschaften des Bergkrystalles[4]) habe ich im Jahre 1866 nachgewiesen, dass die Bergkrystalle in der Richtung

---

1) Hankel, Abh. d. k. sächs. Ges. d. Wiss. **14.** p. 370. 1869.

2) Die hemimorphe Bildung und das thermoelectrische Verhalten des neutralen weinsauren Kalis habe ich bereits 1841 in Pogg. Ann. **53.** p. 620. dargelegt.

3) Das thermoelectrische Verhalten des Milchzuckers werde ich in einer späteren Abhandlung erläutern.

4) Hankel, Abh. d. k. sächs. Ges. d. Wiss. **13.** p. 323—392. 1866.

der Nebenaxen hemimorph gebildet sind, und daher auch an den Enden jeder der drei Nebenaxen entgegengesetzte electrische Pole tragen. Beim Erwärmen sind diejenigen Seitenkanten des sechsseitigen Prismas eines einfachen Bergkrystalles, an welchen die sogenannten Rhombenflächen und die Flächen der trigonalen Trapezoëder liegen, negativ, beim Abkühlen positiv; dagegen zeigen die entgegengesetzten Axenenden, wo jene Flächen also fehlen, bei steigender Temperatur positive und bei sinkender negative Polarität.

Im Jahre 1879 hat nun Hr. Ch. Friedel[1]) den Bergkrystall von neuem untersucht. Er verband eine in kochendem Wasser erhitzte Metallkugel durch einen dünnen Draht mit dem Electrometer und beobachtete den Ausschlag desselben, wenn die heisse Kugel auf die Kante des Bergkrystalles (oder vielmehr auf eine an ihrer Stelle angeschliffene Fläche) gelegt wurde. Aus diesen Versuchen glaubte er auf eine gerade entgegengesetzte electrische Vertheilung, als solche von mir angegeben, schliessen zu müssen.

In einer im Laufe des Jahres 1880 in dem ersten Hefte dieser Berichte p. 71 veröffentlichten Abhandlung[2]) habe ich aber nachgewiesen, dass Hr. Friedel mittelst seines Verfahrens gar nicht die infolge von Temperaturänderungen in der Masse des Krystalles erzeugten electrischen Spannungen, sondern eine ganz andere Erscheinung, nämlich die von mir in jener Abhandlung dargelegte directe Umwandlung der Wärmestrahlung in Electricität beobachtet hat. Bei diesem letzteren Vorgange entsteht beim Eintritt der Strahlung dieselbe electrische Polarität, wie solche sonst auf dem erkaltenden Bergkrystalle wahrgenommen wird. Indem Hr. Friedel die unmittelbar nach dem Auflegen der eisernen Kugel gefundene electrische Spannung der Erhitzung zuschrieb, wurden seine Angaben über die durch Temperaturänderungen erzeugten Polaritäten gerade die entgegengesetzten von den thatsächlich durch diese Aenderungen hervorgerufenen.

1) Friedel, Sur la pyroélectricité dans la topaze, la blende et le quartz. Bull. de la société minéralogique de France. **2.** p. 31. 1879.

2) Ueber eine directe Umwandlung der Schwingungen der strahlenden Wärme in Electricität. S. Wied. Ann. **11.** p. 269. 1880.

Wenn nun die Herren J. und P. Curie die von Hrn. Friedel angegebene electrische Vertheilung am Bergkrystalle als der Aenderung der Temperatur entstammend zu Grunde legten, so mussten sie der Ansicht sein, dass ihr oben ausgesprochenes Gesetz auch für den Bergkrystall Geltung habe, während doch in Wirklichkeit die an ihm beobachteten Erscheinungen jenem Gesetze widersprechen. Dieser Widerspruch lässt sich auch nicht mittelst des oben p. 641 angeführten Zusatzes beseitigen; denn der Bergkrystall besitzt in der Richtung der Nebenaxen einen positiven Ausdehnungscoëfficienten, und zwar ist derselbe sogar grösser als in der Richtung der Hauptaxe.

VII. *Ueber die durch Entladung von Leydener Flaschen hervorgerufene Zersetzung des Wassers an Platinelectroden; von Franz Streintz.*[1])

(Aus dem 83. Bd. d. Wien. Ber. II. Abth. p. 618, vom 17. März 1881; mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

Es ist eine bekannte, zuerst von Paets van Troostwyck[2]) beobachtete Erscheinung, dass eine Leydener Flasche, deren Belegungen mit in Wasser tauchenden Drähten verbunden werden, Zersetzung des Wassers durch Entwickelung von Knallgas an beiden Electroden hervorrufe. Riess[3]) ist der Ansicht, dass diese Zersetzung keine electrische sein könne, und sucht die Ursache derselben in der durch den Entladungsstrom an den Electroden entwickelten Hitze, nachdem Grove[4]) den Nachweis geliefert hatte, dass glühendes Platin Wasser zu zersetzen im Stande sei.

Es war daher von Interesse, die durch Entladungsströme

1) Ausgeführt im phys. Laborat. des k. sächs. Polytechn. in Dresden.

2) Paets van Troostwyck, man sehe Riess, Reibungselectricität, 2. § 591.

3) Riess, l. c. 2. § 593.

4) Grove, Pogg. Ann. 71. p. 214. 1847.

von Leydener Flaschen entstehende Wasserzersetzung etwas eingehender zu untersuchen. Dazu erschien es vor allem erforderlich, die Entladung durch Einschaltung eines sehr grossen Widerstandes derart zu modificiren, dass das Potentialgefälle in der Zersetzungszelle verhältnissmässig klein wurde, und eine Lichterscheinung in derselben nicht auftreten konnte.

Die entladenen Electricitätsmengen wurden galvanometrisch, die electromotorische Kraft der Zersetzung am Electrometer gemessen.

Um die störenden Einflüsse, welche die electrostatisch geladenen Apparate durch Influenz auf die Quadranten des Electrometers ausübten, zu beseitigen, wurden einerseits Electricitätsquelle und Leydener Flaschen in möglichst grosser Entfernung vom Electrometer aufgestellt, andererseits aber befanden sich alle übrigen electrostatisch geladenen Theile der Leitung eingeschlossen in anderen mit der Erde verbundenen Leitern.

Zudem musste dafür gesorgt werden, dass die Quadranten des Electrometers nicht längere Zeit isolirt, sondern entweder mit der Zelle oder mit der Erde verbunden waren.

Diesen Bedingungen genügte die im Folgenden beschriebene Einrichtung, deren Angabe ich im wesentlichen dem Hrn. Hofrath Prof. Töpler zu verdanken habe.

§ 1. Anordnung der Versuche. — Die Electroden *ee* (Fig. 1 Taf. V) einer Toepler'schen Influenzmaschine mit zwei rotirenden Scheiben waren zunächst mit einer Umschaltevorrichtung *C* verbunden. Diese bestand aus vier quadratisch auf eine Glasplatte aufgesetzten Siegellacksäulen, auf welche mit Quecksilber gefüllte Glasnäpfchen aufgekittet waren. Durch Kupferbügel konnten letztere zu zweien combinirt werden. Zwei Näpfchen führten zu den Electroden der Maschine, das dritte stand metallisch mit der Erde (der Gas- und Wasserleitung des Hauses), das vierte endlich mit der inneren Belegung einer Leydener Batterie *L* von 18 Flaschen[1]),

1) Die Flaschen hatten bei einer Höhe von 39 cm, einem Durchmesser von 12,5 cm und bei einer Glasstärke von 4,5 mm eine mit Stanniol belegte Oberfläche = 0,124 qm.

die in Gruppen zu drei verwendet werden konnten, in Verbindung.

Die äussere Belegung der Batterie war zur Erde abgeleitet; von der inneren Belegung führte ein Leitungsdraht, der in einem weiten, ungefähr 2 m langen Metallrohre R steckte und durch in der Mitte durchbohrte Scheibchen aus Hartgummi von demselben isolirt war, zu der ersten Kugel eines Funkenmikrometers M. Die Kugeln desselben hatten einen Durchmesser von 40 mm. Neben dem Mikrometer stand ein mit destillirtem Wasser gefülltes U-förmiges Glasrohr W, dessen Oeffnungen mit durchbohrten Kautschukpfropfen verschlossen waren; durch die Durchbohrungen gingen Kupferdrähte, die in die Flüssigkeit tauchten, und von denen der eine zur Veränderung des Widerstandes tiefer oder weniger tief eingesenkt werden konnte. Die Kupferdrähte waren einerseits mit der zweiten Kugel des Funkenmikrometers, andererseits mit der Zersetzungszelle P verbunden. Von der Zelle ging eine Drahtleitung auf Siegellacksäulen zum Galvanometer G, von da zur Erde.

Funkenmikrometer und Glasrohr standen in einem gleichfalls zur Erde abgeleiteten Kasten aus Zinkblech, sorgfältig von demselben isolirt. Der Kasten besass eine seitliche Thüre und war mit drei Oeffnungen, zwei an gegenüber liegenden Seitenwänden, deren eine zur Aufnahme des Metallrohres diente, und deren andere mit einem durchbohrten Hartgummischeibchen bedeckt war, durch welches der zur Zersetzungszelle führende Draht ging, versehen. Die dritte Oeffnung O befand sich am Deckel des Kastens, auf welchem eine starke Eisenschiene aufgelöthet war, an die zwei von kurzen Messingfüssen getragene Säulen aus gut isolirendem Glase eingekittet waren. Eine davon h, 16 cm hoch, stand aufrecht und trug eine oben mit einer galvanischen Klemme versehene Messinghülse, die mit einem Quecksilbernäpfchen q und einem Messinghaken m im Contacte stand. Die andere Glassäule h' von 22 cm Höhe war durch ein Charnier um eine Axe der Schiene drehbar und trug gleichfalls eine mit Klemme und Metallhaken versehene Hülse.

Um dieselbe Axe drehbar war ein Messingbügel b, der

in fester Verbindung mit der Säule h' direct auf die Schiene gelöthet war und auf den Haken m aufgelegt werden konnte.

Die Klemme der festen Säule wurde über eine zum Vergleiche mit einem Daniell-Elemente dienliche, der oben beschriebenen analoge Umschaltevorrichtung C' durch einen auf Siegellackstangen ruhenden Draht mit einem Quadrantenpaare des Electrometers E verbunden, während das andere Quadrantenpaar dauernd zur Erde abgeleitet war. Die Klemme der drehbaren Säule hingegen stand mit der isolirten Electrode der Zelle im Contacte.

Die Function dieser Vorrichtung ergibt sich folgendermassen: Steht die Säule h' aufrecht, so hängt der Messingbügel b auf dem Haken m. Beide Quadrantenpaare des Electrometers sind somit zur Erde abgeleitet. Hat der Entladungsstrom seinen Weg durch Mikrometer, Glasrohr, Zelle und Galvanometer vollendet, so wird der Bügel zur Seite gezogen und auf die erste Kugel des Mikrometers niedergelassen. Dadurch wird der Rückstand der Batterie entladen, gleichzeitig aber taucht der Haken der drehbaren Säule in das Quecksilbernäpfchen q und verbindet die isolirte Electrode der Zelle mit dem nunmehr isolirten Quadrantenpaare des Electrometers.

Diese letztere Stellung ist die in Fig. 1 Taf. V angegebene.

Um noch die Zersetzungszelle in sich schliessen, d. h. beide Electroden zur Erde ableiten zu können, war ein Draht an den Deckel des Kastens gelöthet, welcher mit seinem Ende d in das Quecksilbernäpfchen getaucht werden konnte.

Ueber den Widerstand des mit destillirtem Wasser erfüllten Rohres W bemerke ich, dass derselbe nur innerhalb sehr enger Grenzen verändert werden durfte, um einerseits, wie schon eingangs erwähnt, das Auftreten einer Lichterscheinung in der Zelle sicher zu verhüten, andererseits aber Partialentladungen der Batterie hintanzuhalten.

Die Beobachtungen wurden von mir allein ausgeführt. Um dies zu ermöglichen, liess ich die Influenzmaschine mit Hülfe eines kleinen Wassermotors in Function setzen.

Digitized by Google

Die Ablesungen am Galvanometer sowohl, als am Electrometer geschahen mit Fernrohr und Scala.

Das Galvanometer, durch einen die Richtkraft des Erdmagnetismus verstärkenden Magnet „stasirt", hatte einen nach magnetischem Maasse gemessenen Reductionsfactor $C = 0{,}01918$ mm$^{1/2}$ mg$^{1/2}$ Sec.$^{-1}$, eine Schwingungsdauer t von $3{,}02''$ und ein Dämpfungsverhältniss $k = 1{,}0312$. Die entladenen Electricitätsmengen wurden nach der Formel $Q = C(t/\pi)\alpha\sqrt{k}$, worin α den durch den Entladungsstoss erfolgten, auf den Winkel von 57,3° als Einheit bezogenen Ausschlag der Magnetnadel bedeutet, berechnet und sind somit auf magnetisches Maass bezogen.

Das Electrometer, ein vorzügliches, nach Mascart von Carpentier in Paris, dem Nachfolger Ruhmkorff's, verfertigtes Instrument, musste erst zur subjectiven Beobachtung durch Anhängen eines leichten Planspiegelchens von 1 cm Seite und 0,5 mm Dicke an die Rückseite des dem Instrumente ursprünglich beigegebenen Convexspiegels eingerichtet werden.

Das Carpentier'sche Electrometer ist seiner grösseren Einfachheit und Präcision wegen den von White in Glasgow construirten Thomson'schen Quadrantenelectrometern weitaus vorzuziehen. Für die vorliegende Untersuchung kam noch ein besonders werthvoller Vorzug des französischen Instrumentes vor dem erwähnten englischen zur Geltung, der darin liegt, dass vollständige Proportionalität zwischen dem ersten und dem dauernden Ausschlage, den eine constante electromotorische Kraft hervorruft, besteht. Allerdings muss zur Erfüllung dieser Bedingung die die Ladung der Nadel vermittelnde Schwefelsäure von Zeit zu Zeit (10 bis 12 Tagen) erneuert werden, da das Innere des Instrumentes nicht genügend vor dem Eindringen von Staub geschützt ist.

Geladen wurde die Nadel mit einem Pole einer kräftigen Zamboni'schen Säule (der andere Pol war zur Erde geleitet), sodass ein Daniell-Element auf der in einem Abstande von 1,8 m aufgestellten Scale einen ersten Ausschlag von 250 Theilstrichen, einen dauernden von 210 nach beiden

Seiten durchschnittlich hervorrief. Ich habe die am Electrometer gefundenen Werthe der Uebersichtlichkeit halber auf die electromotorische Kraft des Daniell-Elementes als Einheit reducirt. Der Vergleich mit dem Daniell-Elemente erfolgte möglichst oft, obgleich die Veränderungen, welche die Ladung der Nadel im Laufe eines Tages erlitt, nur geringfügige waren.

Da ich von meinem Platze aus die Thätigkeit des Motors nicht sistiren konnte, so musste ich dem Messingbügel *b* erst die in der Figur gezeichnete Lage geben. Zudem tauchte der Draht *d* in das Quecksilbernäpfchen. Nun wurden die Ruhelagen beider Instrumente notirt. Für den Versuch wurde *b* gehoben und an *m* gehängt, der Draht *d* aber, der bisher das Electrometer zur Erde abgeleitet hatte, aus dem Näpfchen herausgeschleudert. Hatte der Entladungsstrom die Rolle des Galvanometers durchlaufen, so wurde Bügel *b* und Glassäule *h'* niedergelassen und die Ablenkung des Electrometerspiegels beobachtet.

Es war leicht, die Ablenkungen beider Instrumente unmittelbar nacheinander zu beobachten, da das Electrometer eine viel grössere Schwingungsdauer (11,2″) als das Galvanometer besass und während längerer Zeit seine Ruhelage unverändert beibehielt.

Als Electrolyten wendete ich zu allen Versuchen mit Schwefelsäure versetztes Wasser im Volumenverhältnisse 1 : 100 an.

Die Electroden bestanden aus Platin und wurden für jede Versuchsreihe in einer Gebläseflamme zur Weissgluth gebracht und erst in concentrirter Salpetersäure, darauf in Wasser und endlich in der als Electrolyt dienenden Flüssigkeit ausgekocht. Electroden von besonders kleiner Oberfläche stellte ich dadurch her, dass ich Drähte sorgfältig in Glas einschmolz — ich hatte mich früher davon überzeugt, dass das Glas auf die Zersetzungserscheinungen keinen Einfluss ausübt — und mit einer sehr feinen Eisenfeile so lange zuschliff, bis nur mehr der Querschnitt des Drahtes frei war. Die so erhaltenen Electroden wurden, um sie von etwaigen durch die Feile entstandenen metallischen Verunreinigungen zu befreien, zuerst längere Zeit in

verdünnte Salpetersäure gelegt und dann erst in der oben angegebenen Weise behandelt.

Die Oberflächen dieser kleinen Electroden wurden unter der Voraussetzung, dass die Drähte kreisförmigen Querschnitt besitzen, aus den unter dem Mikroskope an verschiedenen Stellen gemessenen Durchmessern der Drähte berechnet.

§ 2. Die electromotorische Kraft der Zersetzung. — Meine Bemühungen waren zunächst darnach gerichtet, einen Zusammenhang zwischen den entladenen Electricitätsmengen und der durch dieselben erzeugten electromotorischen Kraft der Zersetzung zu ermitteln. Zu diesem Zwecke entlud ich Electricitätsmengen von $35.10^{-6}\,mm^{\frac{1}{2}} \cdot mg^{\frac{1}{2}}$ angefangen bis zu 3500.10^{-6} aufwärts, indem ich zuerst bei unveränderter Schlagweite die Flaschenzahl der Batterie von 3 bis auf 18 vermehrte, dann aber unter Anwendung der ganzen Batterie die Schlagweite von 0,1 bis 3,2 mm vergrösserte. Es ergab sich, dass die electromotorische Kraft der Zersetzung, welche letztere sich in Bezug auf ihre Richtung zum Entladungsstrome analog verhält, wie die galvanische Polarisation zum polarisirenden Strome, im allgemeinen mit der entladenen Electricitätsmenge wächst, dies aber in so unzuverlässiger Weise, dass ich mir einen Schluss auf eine Beziehung beider Grössen nicht gestatten konnte. Bei ungeänderter Menge der Electricität schien die Spannung keinen Einfluss zu haben.

Bei diesen Versuchen beobachtete ich jedoch, dass die unmittelbar nach der Batterieentladung gemessene electromotorische Kraft der Zersetzungszelle wesentlich davon abhing, ob die Zelle schon vorher zu Entladungen gedient hatte, wobei selbstverständlich zwischen den einzelnen Beobachtungen die Zelle jedesmal absichtlich so lange in sich geschlossen wurde, bis das Electrometer keine Potentialdifferenz mehr anzeigte, die vorausgegangene Zersetzung also scheinbar vollständig vernichtet war. (Die zur Vernichtung der Potentialdifferenz nothwendige Zeit war verschieden und

betrug für Platten etwa fünf Minuten, für kleine Electroden bis zu 40 Minuten.)

Der nächstfolgende Batterieschlag entwickelte zumeist eine grössere electromotorische Kraft der Zersetzung als der vorhergehende, vorausgesetzt, dass beide in der Richtung übereinstimmten. So war bei Platten ein fortwährendes Ansteigen — geringe Schwankungen abgerechnet — der jedesmal entwickelten electromotorischen Kraft zu bemerken, bei Wollaston'schen (Spitzen-)Electroden erreichte die Zersetzung nach wenigen Entladungen einen Maximalwerth, um dann in der Höhe desselben hin und her zu schwanken, bei Electroden kleinster Oberfläche, die ich im Folgenden immer „Querschnittselectroden" nennen werde, war jedoch schon mit dem ersten oder zweiten Entladungsstrom ein Maximum der Zersetzung erreicht.

Wird aber bei einer solchen Beobachtungsreihe, nachdem schon eine Anzahl gleichgerichteter Batterieentladungen vorausgegangen, die Richtung dieser letzteren umgekehrt, so erfolgt eine plötzliche Verringerung der electromotorischen Kraft, welche meistens sehr beträchtlich ist.

In den nachfolgenden Tabellen führe ich einige Zahlenbelege für die erwähnten Erscheinungen an. Die erste Verticalcolumne enthält die Ordnungszahl der Entladungen, die zweite, dritte und die weiteren Columnen geben die den Entladungen entsprechenden Werthe für die electromotorische Kraft der Zersetzung an. In der ersten Horizontalreihe endlich befinden sich die Angaben über die jeder Columne entsprechenden Grenzwerthe der entladenen Electricitätsmengen Q, die Anzahl der verwendeten Leydener Flaschen n und den Abstand der Kugeln des Funkenmikrometers m angeführt.

Umkehrungen in der Richtung der Entladungsströme sind in den Tabellen durch den Werthen für die electromotorische Kraft vorgesetzte Sternchen (*) ersichtlich gemacht.

1. Platten. Oberfläche = 500 qmm.

	$10^6 Q =$ 423—465	473—480	1893—2008	2300—2423
	$n = 3$ $m = 2{,}0$ mm	$n = 3$ $m = 2{,}2$ mm	$n = 15$ $m = 2{,}0$ mm	$n = 18$ $m = 2{,}0$ mm
1	+ 0,115	+ 0,132	+ 0,185	+ 0,180
2	+ 0,129	+ 0,147	+ 0,193	+ 0,189
3	+ 0,137	+ 0,158	+ 0,200	+ 0,198
4	+ 0,151	+ 0,163	+ 0,210	+ 0,203
5	+ 0,148	+ 0,165	+ 0,212	+ 0,204
6	+ 0,154	+ 0,168	+ 0,218	+ 0,210
7	+ 0,151	+ 0,168	+ 0,222	+ 0,216
8	+ 0,157	+ 0,171	+ 0,231	+ 0,209
9	+ 0,145	+ 0,177	+ 0,235	+ 0,217
10	+ 0,154	+ 0,173	+ 0,231	+ 0,221
17	+ 0,178	+ 0,182	—	+ 0,245
18	—	*— 0,167	*— 0,220	*— 0,193

2. Drähte. Oberfläche = 1,70 qmm.

$10^6 Q = 1182—1577.$ $n = 9$ $m = 2{,}6$ mm.

1	2	3	4	5	6	7	8	9
+0,602	0,615	0,616	0,670	0,700	0,714	0,778	0,771	0,762

10	11	12	13
*— 0,520	0,524	0,536	0,584

3. Wollaston'sche Electroden. Oberfläche = 0,35 qmm.

$10^6 Q = 1334—1348.$ $n = 9$ $m = 2{,}3$ mm.

1	2	3	4	5	6	7	8
+1,184	1,324	1,380	1,397	1,421	1,438	1,430	1,432

$10^6 Q = 3155—3220.$ $n = 18$ $m = 2{,}6$ mm.

1	2	3	4	5	6	7	8
+1,271	1,293	1,321	1,340	1,351	1,366	1,355	1,360

4. Querschnittselectroden. Oberfläche = 0,0065 qmm.

$10^6 Q = 1434—1535.$ $n = 9$ $m = 3{,}0$ mm.

1	2	3	4	5	6	7
+1,352	1,310	1,326	1,334	*—1,168	1,122	1,122

8	9	10	11
*+1,076	1,084	1,075	1,080

$10^6 Q = 2323—2366.$ $n = 18$ $m = 2{,}0$ mm.

1	2	3	4	5
+1,353	1,349	1,341	1,343	*—1,240

6	7	8	9	10
—1,230	1,200	*+1,145	1,132	1,135

Digitized by Google

Ausser den bereits oben angeführten Ergebnissen liefern die Zahlenwerthe noch das weitere Resultat, dass die electromotorische Kraft der Zersetzung ganz wesentlich von der Oberfläche der Electroden abhängig ist, indem sie mit der Verkleinerung der Oberfläche zunimmt.

§ 3. Der zeitliche Verlauf der electromotorischen Kraft der Zersetzungszelle nach der Entladung. — Schon die ersten Versuche hatten mich belehrt, dass die durch Leydener Flaschen hervorgerufene electromotorische Kraft der Zersetzung eine ausserordentlich rasche Abnahme mit der Zeit erleide. Wurde nämlich die isolirte Electrode der Zelle durch den Metallhaken der drehbaren Säule h' dauernd mit dem Electrometer verbunden, so nahm der Electrometerspiegel, nachdem der erste Ausschlag erfolgt war, nicht etwa wie dies bei einer constanten electromotorischen Kraft der Fall ist, eine bestimmte, dauernde Ablenkung an, sondern er war in fortwährendem, zuerst schnellerem, bald aber verlangsamtem Wandern gegen die ursprüngliche Ruhelage begriffen.

In der Erwartung, dass diese Abnahme der Zersetzung vielleicht besseren Aufschluss über die Natur der untersuchten Erscheinungen geben könne, als dies bei den Bestimmungen der unmittelbar nach der Entladung beobachteten electromotorischen Kraft der Fall war, habe ich derselben meine besondere Aufmerksamkeit gewidmet.

Die experimentelle Ausführung hierzu ergab sich in einfacher Weise: War der durch den Entladungsstrom verursachte Ausschlag am Galvanometer erfolgt, so wurde das Spiel der Influenzmaschine sistirt, die erste Ablenkung des Electrometers beobachtet und die Verbindung zwischen Electrometer und Zelle durch Heben des Metallbügels b und Anhängen desselben an m aufgehoben. Das dadurch zur Erde abgeleitete Electrometer nahm nun nach einigen Schwingungen seine ursprüngliche, nur in seltenen Fällen eine von derselben verschobene Ruhelage ein.

In bestimmten Intervallen — meist wählte ich dazu zwei Minuten — wurde dann die Verbindung zwischen der stets isolirten Electrode und dem Electrometer wieder her-

gestellt und die zwischen den Electroden noch vorhandene Potentialdifferenz am ersten Ausschlage des Electrometerspiegels gemessen.

Ich untersuchte so den Verlauf der Zersetzung an Querschnittselectroden von 0,51, 0,17 und 0,0065 qmm Oberfläche.

Auch für den Verlauf der Zersetzung stellte es sich heraus, dass derselbe beeinflusst wird von der Anzahl der durch die Zelle geleiteten Entladungsströme, wenn sich auch letztere untereinander gleichen.

Die folgende Tabelle gibt den Verlauf der electromotorischen Kraft der Zersetzung an einem und demselben Paare während der Dauer aller Versuche in dieselbe Flüssigkeit tauchender Querschnittselectroden von 0,0065 qmm an, wie er nach 12 positiv gerichteten Entladungen von gleicher Intensität — soweit dies bei Anwendung des Funkenmikrometers möglich war — gefunden wurde.

Die Tabelle enthält in der ersten Horizontalreihe die Ordnungszahl der Entladungen in römischen Ziffern angeführt, darunter die entsprechenden, nur wenig differirenden Werthe für Q.

Die erste Verticalcolumne gibt die in Minuten ausgedrückte Zeit seit dem Durchgange des zersetzenden Entladungsstromes an, die weiteren Columnen enthalten die zu den betreffenden Zeiten und Entladungen gehörigen Angaben über die electromotorische Kraft, wobei die electromotorische Kraft des Daniell-Elementes $D = 1000$ gesetzt wurde.

Der Abstand der Kugeln des Funkenmikrometers betrug 1,8 mm, die Batterie bestand aus 18 Flaschen.

Die Beobachtungen wurden an vier aufeinander folgenden Tagen ausgeführt. Ich habe dies an der Tabelle durch Doppellinien ersichtlich gemacht. (Siehe Tabelle, p. 655).

Wenn man die Tabelle überblickt, so bemerkt man, dass die Abnahme der Zersetzung um so langsamer von statten geht, je mehr Entladungsströme die Zelle bereits passirt haben. Eine Ausnahme davon machen nur diejenigen Beobachtungsreihen, welche von den nächstvorhergehenden durch die Dauer einer Nacht (doppelte Verticallinie) getrennt sind. Doch schon die folgende, an demselben Tage ausgeführte

Digitized by Google

Zeit	II $10^6 Q =$ 1792	III 1803	III 1854	IV 1820	V 1803	VI 1780	VII 1894	VIII 1905	IX 1880	X 1870	XI 1783	XII 1792	galvan. 1877	polaris. 1854
0′	−1035	−972	−1059	−1045	−1050	−1072	−1130	−1145	−1080	−1058	−1047	−1049	−1347	−1386
2′	− 115	35	126	171	235	278	296	241	302	300	318	326	665	650
4′	− 31	21	108	146	204	248	264	216	270	260	280	288	423	404
6′	+ 4	23	98	136	194	231	245	203	253	242	264	269	379	379
8′	+17	12	94	130	187	219	233	194	238	230	248	253	357	360
10′	+24	10	91	125	175	209	222	188	228	219	242	242	340	346
12′	+27	10	89	121	171	203	212	180	218	211	229	232	326	339
14′	+29	10	86	118	167	197	206	176	211	205	221	223	—	328
16′	+29	10	84	115	163	191	200	172	204	194	210	212	309	318
18′	+29	10	82	112	158	185	192	165	198	188	202	205	301	311
20′	+28	9	78	109	154	180	186	160	191	181	194	200	293	306
22′	+29	8	78	107	148	174	182	156	183	177	189	192	288	293
24′	+29	8	76	105	144	170	180	153	178	172	182	188	283	287
26′	+29	8	75	101	142	165	172	148	173	167	177	182	280	276

Beobachtungsreihe erhebt sich über alle vorausgehenden, sodass eine steigende Tendenz im Verlaufe der Zersetzung nicht zu verkennen ist.

Würde man den Verlauf der Zersetzung durch Curven mit den Zeiten als Abscissen, den jeweiligen Potentialdifferenzen als Ordinaten darstellen, so könnte man sich überzeugen, dass die Curven sich mehr und mehr einander nähern und endlich nahe zusammenfallen.

Ich ging von der Annahme aus, dass ein einzelner Entladungsstrom noch nicht im Stande ist, an den Electroden einen gewissen, im Folgenden weiter erklärten Grenzzustand herzustellen, und glaubte denselben erreichen zu können, wenn ich vorher die Electroden galvanisch polarisirte. Zu diesem Zwecke stellte ich mir neue Electroden von ebenfalls 0,0065 qmm Oberfläche her und verband dieselben längere Zeit mit den Polen einer Säule von drei Daniell-Elementen. Darauf wurde die Zelle mehrere Tage in sich geschlossen belassen, bis der Polarisationsstrom vollkommen vernichtet war. Nun wurde nach Erneuerung der electrolytischen Flüssigkeit ein Entladungsstrom von derselben Richtung, wie vorher die des galvanischen Stromes gewesen, durch die Zelle geleitet.

So entstanden die beiden letzten Reihen der Tabelle, die mit den Worten „galvanisch polarisirt“ überschrieben sind. Der Verlauf der Zersetzung ist in diesen beiden Reihen nahezu identisch, liegt aber bedeutend höher als der nach dem zwölften Entladungsstrom beobachtete.

Die Entladungsströme waren, wie ich schon bemerkt habe, positiv gerichtet. Es musste also bei der gegebenen Anordnung und dem erwähnten analogen Verhalten zur galvanischen Polarisation die isolirte Electrode sich electronegativ verhalten gegen die zur Erde abgeleitete Electrode, d. h. bei in sich geschlossener Zelle wäre die Richtung des Zersetzungstromes in der Flüssigkeit von der abgeleiteten zur isolirten Electrode gerichtet.

Eine auffallende Umkehrung in der Ladung der Electroden tritt beim ersten Entladungsstrome ein. Schon nach

sechs Minuten zeigt sich die isolirte Electrode electropositiv gegen die zur Erde abgeleitete.

Diese entgegengesetzte Potentialdifferenz ist in raschem Wachsen begriffen und nimmt bald einen constanten Werth an. Ich habe die Beobachtungsreihen viel weiter geführt, als ich in der Tabelle angegeben habe, und nach mehreren Stunden noch das Electrometer negativ geladen gefunden. Wenn auch die Zelle stundenlang in sich geschlossen blieb, so stellte sich doch nach längerem Oeffnen derselben allmählich negative Ladung des Electrometers wieder her.

Auch die zweite Beobachtungsreihe zeigte nach Verlauf einer Stunde eine Umkehrung in der Ladung, die, zwar viel geringer als die bei der ersten Reihe wahrgenommene, doch noch am nächsten Tage bemerkbar war; sie ist in der Tabelle nicht angegeben.

Die weiteren Entladungen, die an galvanisch polarisirten Electroden inbegriffen, liessen eine Umkehrung nicht zu Stande kommen. Wurde nunmehr die Zelle abgeleitet, so war nach einiger Zeit die Spannungsdifferenz an den Electroden für die Folge verschwunden.

Ich habe ähnliche Beobachtungsreihen an grösseren Querschnittselectroden von 0,17 und 0,51 qmm Fläche durchgeführt. Dieselben boten kein wesentlich neues Resultat. Auch hier wird der Verlauf der Zersetzung durch die Zahl der Entladungen verlangsamt. Das Ansteigen der einzelnen Beobachtungsreihen bis zur Annäherung an einen Grenzzustand dauert aber um so länger, je grösser die Oberfläche der Electroden ist. So wurde bei den Electroden von 0,17 qmm eine Annäherung der Verlaufscurven vom 16. bis zum 20. Entladungsstrome bemerkt, bei den Electroden von 0,51 qmm Fläche hingegen gelang es nicht, diese Erscheinung zu beobachten. Galvanisch polarisirt, verhielten sich auch die Querschnittselectroden von grösserer Oberfläche in Bezug auf den Verlauf und die Nichtumkehr der Zersetzung wie die Electroden von 0,0065 qmm Fläche.

Was die mit der Zeit eintretende Umkehrung der electromotorischen Kraft der Zersetzungszelle anbelangt, so zeigten Electroden von 0,17 qmm Oberfläche nach dem vierten

Entladungsstrome, Electroden von 0,51 qmm hingegen nach einer grossen Reihe von Entladungen noch einen Uebergang in die entgegengesetzte Ladung an. Im letzteren Falle wuchs sogar nach den ersten Entladungen die nach gleichen Zeiten beobachtete entgegengesetzte Potentialdifferenz, erreichte nach dem 13. Entladungsstrome einen constanten Maximalwerth (0,083 D.), um erst nach weiteren Entladungen abzunehmen und endlich zu verschwinden.

Platten, auf den Verlauf der Zersetzung geprüft, boten wenig Bemerkenswerthes. Die schon anfänglich geringe electromotorische Kraft sank schon nach zwei Minuten auf ein Minimum herab. Auch hier trat aber erst nach einer Reihe von Entladungen Tendenz zur Umkehrung in der Ladung der Electroden ein.

Obgleich aus naheliegenden Gründen das mit der Zelle verbundene, mit destillirtem Wasser gefüllte Glasrohr W keinen Einfluss auf die obigen Beobachtungen ausüben durfte, so habe ich mich doch auch experimentell davon überzeugt, indem ich bei einer besonderen Versuchsreihe vor den Beobachtungen am Electrometer die leitende Verbindung zwischen P und W aufhob.

§ 4. Untersuchung eines speciellen Falles der galvanischen Polarisation. Schlussbemerkungen. — In einer Abhandlung: „Ueber die Natur der galvanischen Polarisation", untersuchte Hr. Beetz[1]) die electromotorische Kraft der einseitigen Polarisation $Pt|H+Pt$, indem er am Electrometer die Potentialdifferenz zwischen reinem und electrolytisch mit Wasserstoff bedecktem Platin bestimmte. Es zeigte sich zwischen den beiden Platindrähten eine anfängliche Potentialdifferenz von 0,50 D., welche nach 10 Minuten auf 0,82 D. gestiegen war, um auf dieser Höhe längere Zeit hindurch constant zu bleiben. Nach einer halben Stunde erfuhr die Potentialdifferenz eine Abnahme, welche Hr. Beetz der Diffusion des Wasserstoffes zum anderen Drahte zuschrieb.

1) Beetz, Wied. Ann. **10**, p. 348 ff. 1880.

Es ist nun bemerkenswerth, dass, wenn man nach der Beetz'schen Methode die einseitige Polarisation an einer Electrode untersucht, welche von einem nur kurze Zeit dauernden galvanischen Strome durchflossen und dann sich selbst überlassen wurde, diese Electrode im Laufe der Zeit einer ungeladenen gegenüber ihr anfangs electropositives Verhalten in das entgegengesetzte verwandelt. Ich habe diese Erscheinung auf folgende Weise beobachtet:

In eine Platte (*P*, Fig. 2 Taf. V) aus Hartgummi waren vier Löcher eingegraben, von denen drei (*a*, *b*, *c*) mit Quecksilber gefüllt wurden. Durch einen Doppelbügel, der aus zwei halbkreisförmigen Kupferdrähten bestand, welche an ihrer Kreuzungsstelle durch einen mit einer Handhabe aus Elfenbein versehenen Messingring zusammengehalten war, konnte das Näpfchen *a* entweder mit *b* oder mit *c* verbunden werden. Von *b* führte ein Draht zu dem Zinkpole einer aus drei Daniell'schen Elementen bestehenden Kette, *c* war mit der Erde verbunden, *a* endlich mit einer Electrode der Polarisationsgefässe, welche durch einen Glasheber untereinander in Communication, mit dem bei den früheren Zersetzungsversuchen angewendeten Electrolyten gefüllt waren. Ausser der mit *a* verbundenen tauchte noch in dasselbe Gefäss eine zweite Electrode, welche mit der Glassäule *h'* (vgl. Fig. 1 Taf. V) im Contacte stand. Im zweiten Gefässe befand sich nur eine Electrode, die zum Kupferpole der Kette führte.[1])

Vor dem Versuche hatte der Doppelbügel die Stellung, dass er *a* mit *c* verband. Die galvanische Kette war mithin offen. Durch Verbindung der Säule *h'* mit *h* (Taf. V Fig. 1) konnte am Electrometer constatirt werden, ob zwischen der isolirten und der in demselben Gefässe befindlichen abgeleiteten Electrode eine zufällige Potentialdifferenz herrsche oder nicht. Meist trat, trotz vorangegangener sorgfältiger Behandlung der Electroden, der erstere Fall ein.

1) In Fig. 2 Taf. V ist der besseren Uebersichtlichkeit wegen die gasfreie Electrode als zwischen den beiden mit Gasen bedeckten Electroden befindlich angegeben, während sie sich thatsächlich seitlich von denselben befand.

Nun wurde die Verbindung zwischen Electrometer und Electrode wieder aufgehoben, der Doppelbügel rasch um- und wieder zurückgelegt und darauf die Glassäule h' abermals niedergelassen. Durch das Zurücklegen des Doppelbügels wurde die durch den kurz dauernden galvanischen Strom mit Wasserstoff bedeckte Electrode zur Erde abgeleitet, durch das Niederlegen der Glassäule h' die gasfreie Electrode mit dem Quadrantenpaare des Electrometers verbunden, mithin zeigte das Electrometer die Potentialdifferenz zwischen reinem und mit Wasserstoff bedeckten Platin an.

Auf ganz dieselbe Weise wie im vorigen Paragraphen der Verlauf der Zersetzung, wurde jetzt die zwischen den beiden Electroden vorhandene Potentialdifferenz von zwei zu zwei Minuten untersucht. Es ergab sich dabei folgendes Resultat.

Die Tabelle enthält unter V_I die Resultate für Querschnittselectroden, Oberfläche $= 0{,}0065$ qmm, $V_0 = -0{,}004$, unter V_{II} die Resultate für Wollaston'sche Electroden, Oberfläche $= 0{,}05$ qmm, $V_0 = 0{,}006$.

t	0′	2′	4′	6′	8′	10′	12′	14′	16′
V_I	−0,793	0,027	+0,034	0,038	0,040	0,041	0,044	0,045	0,044
V_{II}	−0,790	0,053	0,018	0,008	+0,019	0,039	0,046	0,050	0,051

In der Tabelle bedeuten V_0 die ursprünglich zwischen den Electroden herrschenden zufälligen Potentialdifferenzen (für $D = 1$), die übrigen Zahlen geben die Potentialdifferenzen zwischen $Pt \mid H + Pt$, wie sie unmittelbar nach dem Durchfliessen des polarisirenden Stromes, ferner nach zwei, vier und mehreren Minuten vorhanden waren.

Den auffallenden Uebergang in das entgegengesetzte electromotorische Verhalten, der bei den Querschnittselectroden schon nach vier Minuten eintrat und dann ziemlich constant blieb, erkläre ich mir damit, dass nach dieser Zeit der bisher die Electrode bedeckende Wasserstoff vollständig in dieselbe eingedrungen (occludirt) ist, und sich nunmehr die Electrode electronegativ gegen reines Platin verhält. Ist der Wasserstoff noch nicht eingedrungen, oder wird die Electrode durch lange andauernden Stromschluss mit freiem Wasserstoff für immer bedeckt, wie dies bei den Versuchen

des Hrn. Beetz der Fall war, so verhält sich die Electrode der ungeladenen gegenüber electropositiv. Eine mit Wasserstoff in vollständig occludirtem Zustande versehene Electrode müsste, verbunden mit einer gasfreien, einen dem Polarisationsstrome des Voltameters entgegengesetzten Strom liefern.

Es war übrigens gar nicht nöthig, die Electroden für diese Untersuchung so klein zu wählen; ich überzeugte mich, dass auch Platten von 500 qmm Fläche eine Umkehrung in der Ladung erfuhren. Hier ist es sogar wegen der Grösse der Oberflächen vortheilhafter, wenn der polarisirende Strom so lange geschlossen bleibt, bis das Maximum der einseitigen Polarisation, das ich in guter Uebereinstimmung mit Hrn. Beetz[1]) zu 0,845 D. gefunden habe, gerade erreicht ist. Es erscheint auch vollkommen einleuchtend, dass eine Platinplatte, welche eine grössere Menge Wasserstoff occludirt enthält, sich gegen eine reine energischer verhalten wird, als eine Platinplatte, die weniger occludirten Wasserstoff besitzt.

Die beschriebene Anordnung des Versuches zum Nachweise des electronegativen Verhaltens von HPt[2]) zu Pt ist nicht vollständig einwurfsfrei. Die allmählich eintretende Umladung könnte bei den electrometrischen Messungen auch einer Diffusion von Wasserstoff an die bisher gasfreie Electrode, bei galvanometrischen Beobachtungen überdies noch der Bildung eines aus der einseitigen Polarisation entwickelten secundären Polarisationsstromes zugeschrieben werden.

Zur Beseitigung dieser möglichen Einwände nahm ich daher den Versuch in etwas modificirter Anordnung vor.

Die Electroden (Taf. V Fig. 3) befinden sich, fünf an Zahl, in drei durch Glasheber untereinander communicirenden Gefässen. Die mit Wasserstoff zu bedeckende Electrode wird hier mit dem Electrometer verbunden und kann ihr

1) Beetz, l. c. p. 368.

2) Um den Unterschied zwischen Platin, welches mit freiem Wasserstoff bedeckt ist, und solchem, welches nur occludirten Wasserstoff enthält, in der Formel zu charakterisiren, habe ich die Bezeichnungen H+Pt und HPt gewählt.

electromotorisches Verhalten gegen drei gasfreie Electroden (1, 2, 3), die durch eine isolirt aufgestellte Umschaltevorrichtung der Reihe nach zur Erde abzuleiten sind, untersucht werden.

Die so gewonnenen Resultate zeigten sich in qualitativer Uebereinstimmung mit den oben mitgetheilten, wie aus der folgenden Tabelle hervorgeht. In derselben ist unter t die Zeit, unter V die Potentialdifferenz, unter E die zur Erde abgeleitete Electrode verzeichnet. V_1, V_2, V_3 sind zufällige Potentialdifferenzen.

t	0′	1′	2′	3′	4′	5′	6′
V	+0,832	0,176	0,065	−0,032	0,043	0,047	0,044
E	1	1	1	1	2	2	2
t	7′	8′	9′	10′	11′	12′	
V	−0,068	0,070	0,067	0,070	0,042	0,058	
E	3	3	3	1	2	3	

$V_1 = -0{,}013$ $V_2 = +0{,}030$ $V_3 = 0$

Die anfängliche Potentialdifferenz Pt|H + Pt = − 0,832 D. geht bald in eine entgegengesetzte über. Die Grösse der Potentialdifferenz Pt|HPt berechnet sich zu ungefähr +0,07 D, wenn man bei den letzten Versuchen die anfänglichen zufälligen Potentialdifferenzen mit in Rücksicht zieht.

Zwischen Platin und Wasserstoff würde also ein ähnliches Verhalten bestehen wie mutatis mutandis zwischen Zink und Quecksilber.

Die in der electrischen Spannungsreihe weit abstehenden Metalle Zink und Quecksilber geben in dem amalgamirten Zink eine nicht zwischen den Metallen befindliche, sondern oberhalb derselben stehende Legirung.

Der in der Chemie als der unter allen Körpern am energischsten electropositiv geltende Wasserstoff verändert, wie ich aus meinen Versuchen schliesse, das electronegative Platin zu einem noch electronegativeren Metalle.[1])

1) Die Veränderung, welche Platin durch Wasserstoff erfährt, scheint eine sehr dauernde zu sein. Ich habe einige mal Gelegenheit gehabt, mich zu überzeugen, dass eine electrolytisch mit Wasserstoff versehene Platinelectrode, zur Weissgluth gebracht und dann in Salpetersäure ausgekocht, sich noch immer electronegativ gegen eine reine Platinelectrode verhielt.

Digitized by Google

Wird das mit Wasserstoff beladene Platin aus der electrolysirten Flüssigkeit entfernt und in einer gasfreien mit reinem Platin verglichen, so zeigt sich ersteres gleich von Anfang an electronegativ gegen letzteres.

Eine solche Pt|HPt-Combination besass eine electromotorische Kraft von 0,2 D. und zeigte ein ähnliches Verhalten wie ein gewöhnliches inconstantes Element. Auch habe ich gefunden, dass Erschütterungen der Flüssigkeit oder der HPt-Electrode selbst den erreichten Maximalwerth der Potentialdifferenz nicht veränderten.

Aus diesen letzteren, erst nach meiner Publication in den Sitzungsberichten der Wiener Academie gemachten Beobachtungen schliesse ich, dass das besprochene Phänomen sich doch nicht aus den Helmholtz'schen Versuchen[1]) wird erklären lassen.

Bevor ich daran gehe, eine Ansicht über die Natur der Zersetzungserscheinungen durch Batterieentladungen auszusprechen, habe ich noch eine Frage aus dem Gebiete der galvanischen Polarisation zu beantworten.

Kehrt eine Zelle, deren eine Electrode durch einen sehr kurze Zeit dauernden galvanischen Strom mit Wasserstoff, die andere mit Sauerstoff beladen wurde, ihre Ladung um?

Es gelang mir nicht, diese Frage bejahend zu beantworten. Die Potentialdifferenz war zwar auch hier zuerst in sehr rascher Abnahme begriffen, erreichte aber nach zwei Stunden einen mit der ursprünglichen Polarisation gleich gerichteten Grenzwerth, welcher selbst nach 24 Stunden noch nicht verändert war. Es blieb also offenbar an der einen Electrode noch so viel Sauerstoff erhalten, um die entgegengerichtete Tendenz des HPt zu überwiegen.

Ich behalte mir vor, die hier mitgetheilten Erscheinungen auch in anderer Richtung näher zu untersuchen.

Mit Bezug auf den zuletzt beschriebenen Versuch muss ich bemerken, dass der mit der O-Electrode verbundene Cu-Pol der Kette auf das Phänomen nicht einwirkte; es war gleichgültig, ob die Verbindung zwischen Cu und O während der Beobachtungen belassen wurde oder nicht.

1) Helmholtz, Wied. Ann. 11. p. 737. 1880.

Um endlich auf die durch Entladung von Leydener Flaschen hervorgerufene Wasserzersetzung zurückzukommen, so glaube ich, dieselbe als Product einer Polarisation und einer sich daran schliessenden Dissociation des Wassers durch Entwickelung von Knallgas an beiden Electroden auffassen zu können. Ob diese Dissociation in einer durch den Entladungsstrom bewirkten Erwärmung der Electroden ihren Grund hat, muss ich dahingestellt lassen, doch scheint mir eine solche Annahme nach dem eingangs erwähnten Versuche von Grove nicht ungerechtfertigt.

Fig. 4 Taf. V gibt ein Schema dieser Vorstellung. Die Electroden sind durch schraffirte Kreise dargestellt, jede davon ist von zwei concentrischen Kreisen, welche die Gassphären andeuten sollen, umgeben. Die eine Electrode enthält in ihrer unmittelbaren Umgebung Wasserstoff, die andere Sauerstoff, beide aber enthalten in einem weiteren Umkreise Knallgas.

Die Richtung des Zersetzungsstromes wird sich also anfänglich gerade so verhalten, als wenn kein Knallgas vorhanden wäre.

Nun dringt der Wasserstoff der Polarisation in das Platin der einen Electrode ein und zieht ausserdem noch den Wasserstoff der Dissociation mit sich.

Die Electrode erhält somit occludirten Wasserstoff und bleibt nur von Sauerstoff bedeckt, die andere Electrode hingegen wird durch den umgebenden Sauerstoff vor dem Eindringen des dissociirten Wasserstoffes bewahrt; das Knallgas derselben wird somit allmählich in die Flüssigkeit diffundiren.

Fig. 5 Taf. V stellt diesen Endzustand dar. Das electrische Verhalten des Electrodenpaares wird wegen der Eigenschaft des HPt eine Umkehrung erfahren haben. Sind die Electroden von ausserordentlicher Kleinheit, so ist ein Entladungsschlag schon im Stande, eine Electrode vollständig mit Wasserstoff zu sättigen. Der durch weitere Entladungen ausgeschiedene Wasserstoff wird dann nicht mehr in die Electrode eindringen, sondern dieselbe nur dauernd umgeben

können. Damit ist aber die Möglichkeit einer Umkehrung ausgeschlossen.

Je grösser die Oberfläche der Electrode beschaffen ist, desto mehr Entladungen wird es bedürfen, bis der Sättigungszustand erreicht ist. In der That hat sich dies aus den Versuchen ergeben.

VIII. *Ueber den Widerstand polarisirter Zellen; von Emil Cohn.*

Nach Versuchen von F. Kohlrausch[1]) üben schnell alternirende Ströme auf eine Flüssigkeitszelle keine polarisirende Wirkung aus, sobald die Electroden eine hinlänglich grosse Oberfläche besitzen. Die Zelle verhält sich diesen Strömen gegenüber wie ein metallischer Leiter.

Kohlrausch selbst und nach ihm andere haben diesen Umstand benutzt, um die specifischen Widerstände einer grossen Zahl von Flüssigkeiten zu bestimmen, die nach den älteren Methoden wegen der auftretenden Polarisation nur auf Umwegen und mit geringer Genauigkeit zu ermitteln waren.

Dieselbe Methode gestattet aber auch, den Widerstand einer durch constante Ströme polarisirten Zelle zu finden, mit anderen Worten: die beiden Constanten der Zelle, Polarisation und Widerstand, zu trennen.

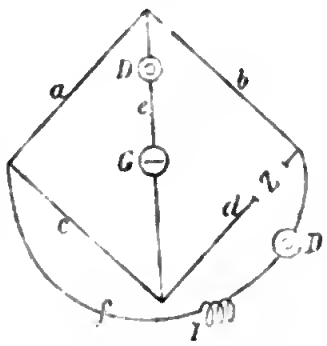


Fig. 1.

In den Zweigen a, b, c einer Wheatstone'schen Brücke (Fig. 1) befinde sich je ein Widerstand von a S.-E., in d die zu untersuchende Zelle und ein Widerstand von x S.-E., in e und f je eine Rolle des Dynamometers, in f ausserdem ein Sinusinductor. Gleicht man dann den Widerstand x so ab, dass die in f erzeugten Wechselströme keinen Ausschlag des

1) F. Kohlrausch, Pogg. Ann. 138. p. 280 1869. u. Jubelbd. p. 290.

Dynamometers hervorbringen, und zeigt sich der erforderliche Widerstand unabhängig von der Rotationsgeschwindigkeit des inducirenden Magneten, so ist $a - x$ der Widerstand der Zelle.

Schaltet man nun noch eine beliebige Zahl constanter Elemente (Daniells ohne Diaphragmen) hinter der Zelle in d ein, so wird die Bifilarrolle des Dynamometers eine bestimmte Ablenkung erfahren. Wenn diese Ablenkung durch die Inductionsströme in f nicht geändert wird, so ist wiederum der Widerstand des Zweiges d demjenigen von a, b oder c gleich, und somit der Widerstand: Daniells + Zelle, gefunden. In derselben Weise ergibt sich nach Ausschaltung der Zelle der Widerstand der Elemente für sich, und durch Subtraction derjenige der polarisirten Zelle, der nun mit dem der unpolarisirten Zelle verglichen werden kann.

Hat man in e ausser der Dynamometerrolle noch ein Galvanometer eingefügt, so ergeben dessen Ausschläge — nachdem der Widerstand in d dem vorstehenden gemäss abgeglichen ist — ein directes Maass der im Zweige d wirkenden electromotorischen Kraft. Misst man also den Ausschlag einmal, wenn sich dort eine bekannte electromotorische Kraft (von n Daniell) befindet, dann, nachdem man die Zersetzungszelle hinzugefügt hat, so erhält man durch Subtraction die Polarisation der Zelle unter dem Einfluss jener electromotorischen Kraft, ausgedrückt in Daniells. — Unter Anwendung von Abzweigungen kann man dabei jeden beliebigen Bruchtheil eines Daniell wirken lassen. — In dieser Weise wurden Polarisation und Widerstand einer Zelle, die schwach angesäuertes Wasser zwischen platinirten[1]) Platinblechen von ca. 15 qcm Oberfläche enthielt, unter der Einwirkung von 0 bis 2 Daniell bestimmt.

Dabei liess sich keine Aenderung des Widerstandes erkennen.

Diesen Messungen haften zwei Uebelstände an; erstens geht in sie der nicht ganz constante Widerstand der Daniells ein; ferner war es denkbar, dass Widerstandsänderungen

1) Die blanken Bleche zeigten bei den erreichbaren Geschwindigkeiten noch Spuren von Polarisation durch die Wechselströme.

an beiden Electroden in entgegengesetztem Sinne stattfanden und sich wenigstens theilweise compensirten. Beide Mängel liessen sich durch folgende Versuchsanordnung abstellen.

Zur Seite der beiden Electroden α und β befand sich (Fig. 2) ein drittes Platinblech γ, das mit dem einen Pol einer Kette K verbunden war, während von deren anderem Pol Leitungen von grossem Widerstand nach α und β führten. — Gleicht man die Widerstände in $\alpha\delta$ und $\beta\delta$ so ab, dass der in K erzeugte Strom nicht in die Theile der Leitung gelangt, welche die Dynamometerrollen enthalten, so fliessen auch umgekehrt die hier erzeugten Wechselströme nicht durch $\gamma\delta$[1]); die Intensität in allen Zweigen ausserhalb der Punkte α und β ist also unabhängig vom Widerstand und von der electromotorischen Kraft in $\gamma\delta$ — falls nicht durch das Schliessen der Kette K gleichzeitig der Widerstand eines anderen Zweiges (nämlich der Zelle $\alpha\beta$) beeinflusst wird. Hierbei ist freilich vorausgesetzt, dass zwischen den Platten α und β keine oder doch eine unveränderliche electrische Differenz bestehe. Diese Gleichheit der beiden Electroden wird nun erfahrungsmässig auch bei gleichartigster Behandlung derselben nie vollkommen erreicht; man muss also, damit die Kette K keinen Ausschlag des Dynamometers hervorbringe, den Widerstand eines Zweiges (z. B. $\alpha\delta$) fortwährend um geringe Beträge ändern, wobei zugleich ein variabler Bruchtheil der Inductionsströme durch $\gamma\delta$ fliesst und ihre Intensität von dem Widerstand dieses Zweiges abhängig wird. Sind aber die Widerstände $\alpha\delta$ und $\beta\delta$ gross gegen den der Zelle, so wird der Einfluss dieser Aenderungen praktisch unmerklich. Der Widerstand der Zelle betrug ca. 8,5 S.-E., $\alpha\delta$ und $\beta\delta$ je 100. Nimmt man an,

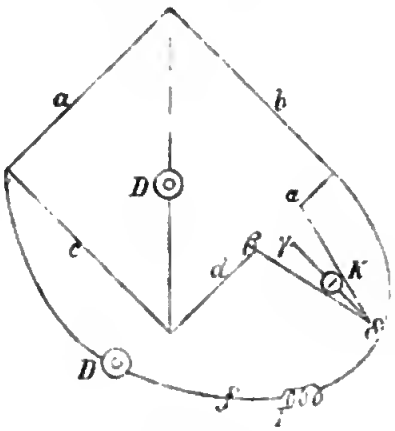


Fig. 2.

1) Helmholtz, Pogg. Ann. 89. p. 353. 1853.

dass dem Strom in der Zelle nur der Weg $\alpha\gamma\beta$ geboten sei, und dass die Widerstände $\alpha\gamma$ und $\beta\gamma$ je 5 betragen führt man dann in $\alpha\delta$ statt 100 den Widerstand 93 ein (die grösste Abweichung, die bei den Versuchen nöthig wurde), und variirt man $\gamma\delta$ von 0 bis ∞, so zeigt die Rechnung, dass die so hervorgebrachten Aenderungen des Gesammtwiderstandes y zwischen den Punkten α und β nur 0,02 S.-E. betragen. Diese Grösse lag unter der Grenze der Beobachtungsfehler, und die Versuche gaben thatsächlich bei allen diesen Veränderungen identische Werthe, nämlich:

für			
$\alpha\delta$	$\beta\delta$	$\gamma\delta$	y
93	100	0	8,07
93	100	∞	8,07
100	100	0	8,05
100	100	∞	8,08

Führte man dagegen in K eine Batterie von 5 Bunsen'schen Elementen ein, die an den Platinplatten eine lebhafte Gasentwickelung hervorbrachte, so liess sich eine Aenderung des Widerstandes erkennen, die nach dem Vorstehenden ausschliesslich in der Polarisation der Electroden ihren Grund haben kann.[1])

Wasserstoffpolarisation vergrösserte, Sauerstoffpolarisation verringerte den Widerstand der Zelle.

Es ergaben sich die folgenden, im Verlauf von drei Tagen angestellten Versuchsreihen: (S. p. 669.)

Die Versuche wurden so schnell, wie thunlich, nacheinander angestellt. Doch liegt bei den mit * bezeichneten Stellen jedesmal ein Zwischenraum von mehreren Stunden. Dass die Ausgangswerthe für die unpolarisirte Zelle so genau miteinander übereinstimmen, ist bei der starken Abhängigkeit des Widerstandes des angesäuerten Wassers von der Temperatur natürlich nur ein Zufall. Wurde nach wiederholtem Wechsel der Polarisation die letztere aufgehoben, so

1) Diese Resultate wurden mit dem Kugeldynamometer von Siemens und Halske, s. Electrotechn. Zeitschr. 2. p. 14 erhalten, nachdem die Beobachtungen mit einem unempfindlicheren Bifilardynamometer älterer Construction lediglich zu negativen Ergebnissen geführt hatten.

zeigte der Widerstand in der nächstfolgenden Zeit die unregelmässigsten Schwankungen; es liegt nahe, dieselben auf das abwechselnde Wiedererscheinen der beiden Gase an den Platinflächen zurückzuführen.[1])

	y
Zelle unpolarisirt	8,34
O-Polarisation	7,98
„	7,87

	y
unpolarisirt	8,33
O-Polarisation	*7,75
„	7,65
H-Polarisation	8,73
„	8,43
„	8,28
„	*8,74
„	8,74
O-Polarisation	7,92
„	7,83
H-Polarisation	8,69

	y
unpolarisirt	8,31
O-Polarisation	7,90
H-Polarisation	*8,41
O-Polarisation	7,54
H-Polarisation	8,46
„	8,70

Dass der Widerstand der Zelle sich durch H-Polarisation vergrössert, durch O-Polarisation vermindert, erklärt sich dadurch, dass im ersteren Fall eine Schicht reinen Wassers, im zweiten eine solche von stärkerem Säuregehalt an beide Electroden tritt. Die Widerstandsänderungen sind unter den obigen Verhältnissen so gering, dass man in den meisten Fällen berechtigt sein wird, sie zu vernachlässigen, und bei der Bestimmung electromotorischer Kräfte aus Intensitätsmessungen den unter irgend welchen Bedingungen (am bequemsten an der unpolarisirten Zelle) ermittelten Widerstand als eine Constante auch für die polarisirte Zelle zu betrachten.

Die nach dem zuerst angegebenen Schema leicht ausführbare und thatsächlich begonnene Untersuchung der Grösse der Polarisation unter variirenden Bedingungen wurde nach wenigen Versuchen verlassen, um die verwickelteren Erscheinungen an Electroden von kleiner Oberfläche zu studiren. Da ich nicht hoffen darf, hiermit in naher Zeit zu einem Abschluss zu kommen, erlaube ich mir, einstweilen die oben beschriebenen Beobachtungen, die vielleicht ein selbständiges Interesse bieten, mitzutheilen.

Physik. Institut der Univ. Berlin, im März 1881.

1) Helmholtz, Pogg. Ann. **150.** p. 483. 1875.

IX. *Ueber die Erscheinungen in Geissler'schen Röhren unter äusserer Einwirkung;* von Edm. Reitlinger und Alfr. v. Urbanitzky.

(II. Abtheilung.)

(Von den Verfassern in gekürzter Form mitgetheilt.)

Die Electrorepulsion und Attraction bei ungeschlossenem Strom.

§ 11. Die in der vorausgehenden Abtheilung[1]) geschilderten Erscheinungen wurden beobachtet, indem der Inductionsstrom durch die Geissler'sche Röhre hindurch von einem Pole des Ruhmkorffapparates zum anderen ging, wobei die übrige Schliessung entweder metallische Continuität besass (§§ 6—9) oder durch eine eingeschaltete Luftstrecke noch an einer zweiten Stelle unterbrochen war (§ 10). Wurden in letzterem Falle die beiden Kugeln des angewendeten Riess'schen Funkenmikrometers so weit von einander entfernt, dass überhaupt kein Funke mehr übersprang, so hörte damit bei höheren Verdünnungsgraden in der Geissler'schen Röhre weder die Lichterscheinung selbst, noch deren Beeinflussung durch genäherte Leiter gänzlich auf; die Entladung drang in den verdünnten Raum ein, und höchstens war zu deren Sichtbarkeit eine sorgfältigere Verfinsterung des Laboratoriums nöthig. Hierbei sah man an einer und derselben Drahtelectrode zugleich Büschellicht und Glimmlicht, wie man es bei alternirenden Entladungen in Geissler'schen Röhren wahrnimmt. Da in diesem Falle nicht nur die metallische Continuität, sondern der Inductionsstrom selbst auf seinem Wege zum anderen Pole unterbrochen ist, sprechen wir von einem ungeschlossenen Strome, eine Redeweise, die wir überhaupt in allen Fällen anwenden wollen, wo die Entladung, sei sie Hauptentladung oder Seitenentladung, nicht zum zweiten Ruhmkorffpole zurückführt. Obschon auch der ungeschlossene Strom bei geringeren Ver-

1) Reitlinger u. v. Urbanitzky, Wien. Ber. 80. II. Abth. Oct.-Heft 1879. Wied. Ann. 10. p. 574. 1880.

dünnungen Electroattraction nicht ausschliesst, so lässt sich doch im allgemeinen sagen, dass man bei ungeschlossenem Strome gerade die Electrorepulsion auffälliger und aus grösserer Entfernung bekommt, als bei geschlossenem Strome.

Mit grossem Vortheil wendeten wir für die Beobachtungen beim ungeschlossenen Strome ausser unseren gewöhnlichen Geissler'schen Röhren eine weitere von Volkert in Wien nach unserer Angabe verfertigte Röhre an, deren Dimensionen zwischen der Geissler'schen Röhre und dem electrischen Ei die Mitte hielten. Fig. 6 Taf. V zeigt ihre Form; ihr Durchmesser betrug 4,5 cm, ihre Länge 20 cm. In der Mitte befinden sich zwei seitliche Ansätze mit Wüllner'schen Hähnen, der eine zur Verbindung mit der Quecksilberpumpe, der andere zur Zuleitung eines beliebigen Gases. Wir stellten mit dieser Röhre auch zahlreiche Experimente bei geschlossenem Strome an und erhielten hierbei ganz ähnliche Erscheinungen, wie sie in der vorhergehenden Abtheilung (§§ 8 bis 10) beschrieben sind, insbesondere ging auch hier bei grösserer Verdünnung die Anziehung in Abstossung über. Der genäherte Leiter übte aber die letztere viel auffälliger und bereits aus viel grösserer Entfernung aus, wenn wir die Experimente bei ungeschlossenem Strome anstellten. Die Anordnung hierbei war meistens folgende: Der Leitungsdraht zwischen dem zweiten Ruhmkorffpole und der zweiten Drahtelectrode wurde aus der Oese der letzteren ausgehängt und mit der Röhrenleitung der Gasbeleuchtung in metallische Verbindung gebracht. Allerdings untersuchten wir auch, was geschieht, wenn man diesen Leitungsdraht ganz beseitigt, wodurch dann der zweite Ruhmkorffpol, statt mit der Erde verbunden zu sein, isolirt ist. Da wir aber in diesem Falle die Erscheinungen im wesentlichen ebenso wie im anderen Falle fanden, nur mit dem Unterschiede, dass die Helligkeit der Lichterscheinung in der Röhre etwas geringer war, so bedienten wir uns in der Regel der erstangegebenen Anordnung. In beiden Fällen ist aber nur eine Drahtelectrode der Röhre mit dem Ruhmkorff verbunden, während die andere mit der ausser der Röhre befindlichen Oese frei in die Luft

taucht. Wir nennen daher die erste die verbundene, die andere die freie.

Hat man die Verdünnung hinreichend weit getrieben, so erblickt man, nachdem man den Ruhmkorff in Thätigkeit gesetzt hat, in der Röhre eine Lichterscheinung, welche je nach der Stärke des Inductionsstromes mehr oder weniger hell ist. Sie rührt unverkennbar von einem Eindringen des Stromes in den verdünnten Raum durch die verbundene Drahtelectrode her. Man kann in ihr noch völlig deutlich die Farben- und Formunterschiede des Glimm- und des Büschellichtes wahrnehmen. Da man an der verbundenen Drahtelectrode bei beiden Schliessungen des Ruhmkorffapparates sowohl Glimm- als Büschellicht bemerkt, so dringt offenbar der Strom nicht nur in den verdünnten Raum der Röhre ein, sondern fliesst, nachdem derselbe an der zweiten freien Drahtelectrode keine hinreichende Fortleitung findet, auch wieder zum Inductionsapparate zurück. Dadurch entsteht an der verbundenen Electrode der charakteristische Anblick einer alternirenden Entladung. Zur Füllung der Röhre verwendeten wir ausser Luft: Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Kohlensäure und Leuchtgas. Während bei Wasserstoffgas eine Verdünnung bis 18 mm Druck genügte, um bei sorgfältiger Verfinsterung des Laboratoriums eine Lichterscheinung in der ganzen Länge der Röhre sichtbar zu machen, bedurfte es hierzu bei anderen Gasen stärkerer Verdünnungen. Entsprechend dem oben im allgemeinen Gesagten nehmen wir auch in diesen Röhren bei schwächeren Verdünnungsgraden im ungeschlossenen Strome Electroattraction wahr; nur zeigt sich der Umstand, ob der Oeffnungsstrom des Ruhmkorff der verbundenen Electrode positive oder negative Spannung liefert, von grösserem Einflusse, als bei geschlossenem Strome. Uebrigens genügt es, den Druck im Gase unter 1 mm zu erniedrigen, um ausnahmslos in allen Gasen für beide Richtungen des Oeffnungsstromes Abstossung durch den genäherten Leiter zu erhalten. Bei weiteren Verdünnungen wird diese Abstossung lebhafter, als je im geschlossenen Strome; die Lichtsäule drängt sich förmlich zu der vom genäherten Finger oder Leiter abgekehrten

Glaswand, und Finger oder Leiter zeigen sich bereits aus grossen Entfernungen, manchmal 12 cm und mehr, als wirksam.

Zum ungeschlossenen Strome zählen wir auch folgende Erscheinung. Bei geöffnetem Hahne der Versuchsröhre leuchten bei höheren Verdünnungen auch die Verbindungsröhren der Quecksilberpumpe, manchmal bis zur Vacuumbirne. Das Licht in denselben ist Büschellicht, häufig geschichtet; nur wo das Licht auf Metall trifft, sei es das Quecksilber in Probe und Birne, oder der Golddraht zur Abhaltung der Quecksilberdämpfe von der Versuchsröhre, nimmt man Glimmlicht wahr. Merkwürdig ist, dass, so lange in den Stromkreis des Inductoriums kein äusserer Luftwiderstand eingeschaltet ist, es für die Entwickelung des Seitenlichtes in den Glasbestandtheilen der Luftpumpe günstiger ist, wenn die Drahtkathode der Versuchsröhre sich in der Nachbarschaft des die Verbindung mit der Pumpe herstellenden geöffneten Wüllner'schen Hahnes befindet, dass aber von dem Augenblicke an, wo ein wenn auch sehr kleiner äusserer Luftwiderstand eingeschaltet ist, das entgegengesetzte Verhalten eintritt. Es ist dann für das Auftreten des Seitenlichtes viel vortheilhafter, wenn sich die Anode der Versuchsröhre in der Nachbarschaft des geöffneten Wüllner'schen Hahnes befindet. Gerade in diesem Falle wird bei höheren Verdünnungen das Licht in den Glasröhren der Pumpe sehr hell und erstreckt sich selbst bis in die Birne, wenn deren Verbindungshahn geöffnet ist. Wo man aber solches abgezweigtes Büschellicht in den Glasröhren wahrnimmt, zeigt es stets die lebhafteste und deutlichste Electrorepulsion, weicht vor dem Finger zurück, und zwar nicht erst bei Berührung der Glaswand, sondern schon, wenn sich der Finger in einiger Entfernung von der letzteren befindet.

§ 12. Im Laufe der weiteren Verdünnung tritt ein Stadium ein, bei welchem die Lichterscheinung in der im vorstehenden Paragraph besprochenen, Fig. 6 Taf. V abgebildeten Röhre uns besonderer Beachtung würdig erscheint. Der diesbezügliche Anblick war in Wasserstoff bei 0,3 mm

Druck, in Kohlensäure bei 0,1 mm Druck am schönsten. Die Fig. 6 Taf. V zeigt die Erscheinung in Kohlensäure bei letzterem Druck. Verwendet war der mittlere Ruhmkorff. 8 Smee'sche Elemente lieferten den Strom. Die verbundene Electrode erhielt vom Ruhmkorff positive Spannung, aber eine zum Ruhmkorff zurückkehrende Gegenströmung lässt sie dem Auge gleichzeitig umhüllt von Glimmlicht erscheinen. Eine seitliche Abzweigung in die Ansätze der Röhre unterbricht den gleichmässigen Fortgang des Büschellichtes. Aber nicht die etwas andere Gestaltung des Büschellichtes in der zweiten, dem freien Ende *b* zugewandten Hälfte der Röhre, sondern eine andere Erscheinung daselbst ist es, auf welche wir zunächst die Aufmerksamkeit des Beschauers der Figur zu lenken wünschen. Zwischen dem in eine Spitze endigenden Büschellichte und der durch ein schwaches Licht gerade noch sichtbaren freien Drahtelectrode schwebt völlig frei und sowohl vom Drahte als von der Büschellichtspitze durch dunkle Zwischenräume getrennt, eine electrisch-leuchtende Gaskugel; nach der Farbe können wir kurz sagen: eine Glimmlichtkugel.

Obschon die Anwendung des Ruhmkorffapparates die Continuität der Lichterscheinung ausschliesst, macht doch die Glimmlichtkugel auf das Auge des Beobachters den Eindruck, als würde sie fortdauernd ruhig inmitten der Röhre schweben, beiläufig wie eine Plateau'sche Gleichgewichtsfigur aus schwerelosem Oel in der entsprechenden Mischung von Wasser und Alkohol. In der That lässt die Erscheinung gar keine andere Erklärung zu, als dass die Glimmlicht ausstrahlenden Gastheilchen, die sich in der Nähe des freien Röhrenendes befinden, solche Kraftwirkungen wechselseitig aufeinander ausüben, dass sie dadurch eine kugelförmige Anordnung anstreben. Es ist nicht gerade unwahrscheinlich, dass dabei die Theilchen als negativ electrisirt zu betrachten sind. Dadurch sind wir zur Frage veranlasst: Ist vielleicht Dr. Neef's Vermuthung wahr, und strebt wirklich negative Electricität einer Ansammlung von Theilchen eine Form zu geben, und sie zu condensiren? Jedenfalls glauben wir berechtigt zu sein, der frei schwebenden Glimmlichtkugel eine

fundamentale Bedeutung für die Frage zuzuschreiben, welche Kräfte zwischen Gastheilchen thätig sind, und wie dieselben durch Electricität beeinflusst werden.

Planté spricht in seinen 1879 erschienenen „Recherches sur l'électricité", p. 243, die Vermuthung aus: Spiralförmige Nebelflecken, wie sie Lord Rosse beschrieben, entstehen dadurch, dass ihr Kern einen Herd von Electricität bilde, und ein stark magnetischer Himmelskörper aus nicht allzugrosser Entfernung auf sie einwirke. Er beruft sich in dieser Hinsicht auf ein Experiment, wonach eine Wolke metallischen Oxydes, durch den electrischen Strom von einer Electrode losgetrennt, im Schosse der Flüssigkeit, worin sie gebildet wird, unter dem Einflusse eines Magnets eine wirbelnde Bewegung in Spiralform annimmt, wobei ihre Form ganz der der Spiralnebel gleicht. Wie viel näher als diese Analogie liegt doch die zwischen der schwebenden Glimmlichtkugel und den mehr oder weniger kugelförmigen Nebelflecken? Die Spectralanalyse lehrt für diese, dass sie sich im gasförmigen Aggregatzustand befinden, und dass Stickstoff und Wasserstoff ihre vorzüglichsten leuchtenden Bestandtheile sind. Nach dem Gesagten bekommt man auch die Glimmlichtkugel aus solchen Gastheilchen. Warum soll man sie also nicht für eine allerdings unendlichmal kleinere physikalische Reproduction kugelförmiger Nebelbälle im Weltall halten? Auch für die Erklärung der Kugelblitze dürfte die Glimmlichtkugel geeigneter sein, als das von Planté in dieser Hinsicht herangezogene Experiment (p. 142 seiner Recherches). Bei letzterem handelt es sich um eine Flüssigkeitskugel, und Planté selbst beruft sich zu deren Erklärung auf die sphäroidale Form von Flüssigkeitstropfen, während er doch andererseits dem leuchtenden Balle des Kugelblitzes den gasförmigen Aggregatzustand zuschreiben muss. Diesen besitzt unsere Glimmlichtkugel, dafür gestattet aber Planté's Flüssigkeitskugel eine Nachahmung von der Bewegung des Kugelblitzes. Nahe liegt die Frage, ob nicht die Kugelbildung in beiden Fällen auf derselben electrischen Eigenschaft beruhe. Nun haben wir zwar bereits am 9. Aug. 1876 die Glimmlichtkugel zuerst wahrgenommen, aber trotz-

dem müssen wir infolge mannichfaltiger Hindernisse, die sich unseren Versuchen in dieser Beziehung entgegenstellten, noch heute wichtige Punkte, wie den Einfluss der Röhrenform auf das Auftreten der frei schwebenden Kugel oder deren magnetisches Verhalten, künftigen Mittheilungen vorbehalten. Bis dahin wollen wir auch die definitive Beantwortung der Fragen, zu denen Planté uns anregte, verschieben.

§ 13. Wenn wir die Glimmlichtkugel zugleich mit dem Büschellichte in der dem freien Ende zunächst gelegenen Röhrenhälfte ins Auge fassen, so tritt uns in auffälliger Weise die Aehnlichkeit der Gesammterscheinung mit der eines Kometen entgegen. Es gibt Abbildungen von Kometen, auf welchen Kopf und Schweif genau so aussehen, wie in unserem Falle Glimm- und Büschellicht. Wir verwandten zwei Exemplare der beschriebenen Röhre, die sich nur dadurch unterschieden, dass beim einen die beiden Ansätze mit den Wüllner'schen Hähnen gleich lang waren, während sie beim anderen eine ziemlich ungleiche Länge besassen. Unsere Fig. 6 Taf. V bezieht sich auf eine Beobachtung an letzterem Exemplare. Als dieselben Bedingungen beim ersten Exemplar, das symmetrische Ansätze hatte, erfüllt wurden, war auch die Abzweigung des Büschellichtes nach beiden Seiten gleich gross, und nun glich die Erscheinung in der Röhrenhälfte, wo sich die Glimmlichtkugel befand, ganz genau der Abbildung eines Kometen aus dem Jahre 1807: eine runde Lichtmasse, hier Glimmlichtkugel, dort Kopf, war durch einen dunklen Zwischenraum von dem mit einer Spitze beginnenden und sodann sich erweiternden Lichtstreifen, hier Büschel, dort Schweif, getrennt, und in beiden Fällen theilte sich dieser Streifen in zwei symmetrische Zweige, die auf der Abbildung und in der Röhre ganz ähnlich aussahen.[1]) Zum ferneren Vergleiche fügen wir in Fig. 8 Taf. V eine Abbildung des Henry'schen Kometen (1873. *V.*) bei. Aber auch die Lichterscheinung in der anderen Röhrenhälfte verläugnet nicht die Aehnlichkeit mit Kometenabbildungen; nur

1) Nürnberger, Astronomisches Handwörterbuch. 1. Taf. 19. Fig. 7.

sind es hier wieder ganz andere Formen, wie sie insbesondere auf Grundlage teleskopischer Beobachtungen dargestellt werden, welche ihre Reproduction im Kleinen durch den ungeschlossenen Strom in unserer Röhre erhalten. Ueberhaupt führte uns der Vergleich zahlreicher Kometenabbildungen mit den von uns studirten Erscheinungen zur Ueberzeugung, dass man all' die mannichfaltigen, zum Theil sehr verschiedenen und auch seltsamen Kometenformen, die man wieder gegeben findet, mittelst der electrisch leuchtenden, mit verdünnten Gasen gefüllten Röhren im Kleinen nachahmen könne, wenn man die Form der Röhren, die Electroden mit eingeschlossen, deren Füllung und die äussere Einwirkung auf dieselben durch Magnete und Leiter je nach Bedürfniss verändert. Aber nicht die äussere Aehnlichkeit der Lichterscheinungen von Kometen und Geissler'schen Röhren, sondern der innere Zusammenhang, den wir zwischen den in ihnen wirksamen Kräften vermuthen, ist es, der unser Interesse hier am meisten beansprucht.

Bekanntlich haben Olbers und Bessel dargethan, dass die Sonne nicht blos eine scheinbare, sondern eine wirkliche Repulsivkraft gegen die Theilchen der Kometenschweife ausübe, und alle Kenner der Mécanique céleste: Faye, Plana, Zöllner etc., welche seitdem über den Gegenstand geschrieben haben, sprachen sich im gleichen Sinne aus. Woher kommt aber diese Abstossung, welches ist die dabei thätige Kraft? In dieser Richtung äusserten schon Olbers und Bessel die Vermuthung, die Abstossung zwischen Sonne und Kometenschweiftheilchen sei electrischer Natur. Es müssen daher diese beiden grossen Forscher als die Begründer einer electrischen Kometentheorie angesehen werden. Ihre sorgfältigste und ausführlichste Durchführung fand bisher die electrische Kometentheorie durch das 1872 erschienene Werk des Astrophysikers Zöllner: „Ueber die Natur der Kometen". Hiernach deutet schon das durch die Spectralanalyse bewiesene Selbstleuchten der Kometen auf eine electrische Erregung hin. Eine solche erklärt auch die Schweifentwickelung und alle sie begleitenden Umstände. Dazu bedarf es nur noch der Annahme einer electrischen

Fernewirkung der Sonne. Im Unterschiede von der Fernewirkung der Sonne durch ihre Schwere übt sie durch ihre Electricität nicht auf alle Kometentheilchen die gleiche, sondern auf die kleinsten Theilchen die grösste Beschleunigung aus. Daher überwiegt die Gravitation in den Kernen und bestimmt die Kometenbahnen, während dagegen die Electricität vorzüglich auf die Dunsthüllen wirkt, welche sie vor der Sonne fliehen macht. In solcher Weise bildet sich aus den Dunsthüllen der vor der Sonne zurückweichende Schweif, der zugleich in der Sonnennähe durch Verdunstung an Ausdehnung wächst. Die negative Electricität zerstäubender Flüssigkeitsmassen veranlasst Zöllner zur Vermuthung, die freie gleichnamige Electricität, mittelst deren sich Sonne und Schweifmaterie abstossen, sei negativ.

Dies ist in kurzen Schlagworten Zöllner's electrische Kometentheorie. Ihr trat Prof. Zenker in seiner Schrift „Ueber die physikalischen Verhältnisse der Kometen" entgegen. Er weist auf die beiden unbestrittenen Sätze hin, dass in allen electrischen Processen immer eben so viel positive, als negative Electricität frei werde, und die Kraftabnahme der Electricität im quadratischen Verhältnisse der Entfernung stattfinde. Daraus ergebe sich, dass niemals eine Fernewirkung freier Electricität zwischen der Sonne und irgend welchen Kometentheilchen thätig sein könne, denn die Abstossung der einen Electricität müsse durch die Anziehung der anderen genau aufgehoben werden. Eine electrische Kometentheorie sei daher unzulässig. Um nun aber doch das Zurückweichen der Kometenschweiftheilchen vor der Sonne zu erklären, nimmt Zenker an, jene Theilchen seien kleine Eisbälle, deren einseitige Verdampfung an der von der Sonne bestrahlten Seite durch Rückstoss ein Zurückweichen nach der entgegengesetzten, also von der Sonne abgewandten Seite bewirke. Ohne eine hinreichende Repulsivkraft anzugeben, macht diese Theorie auch das Selbstleuchten der Kometen räthselhaft. Zöllner fällt es daher nicht schwer, sie in einem späteren Aufsatze zu widerlegen. Nicht so leicht wird es aber Zöllner, seine eigene electrische Kometentheorie gegen Zenker's Einwand zu

Digitized by Google

vertheidigen. Zu diesem Zwecke macht er darauf aufmerksam, dass unsere Kenntnisse von der Natur der Electricität noch keineswegs in dem Maasse als bestimmte und sicher begründete zu betrachten sind, um bei der Erklärung kosmischer Phänomene — wo quantitativ so wesentlich von irdischen Verhältnissen verschiedene Grössen ins Spiel kommen — in Zenker's Weise von Widersprüchen mit den Grundanschauungen der Electricitätslehre reden zu können. Er erinnert an das von G. Wiedemann und Rühlmann erlangte Resultat, dass bei Entladungen in gasverdünnten Räumen die Anfangsgeschwindigkeit der Electricität selbst oder der mit Electricität geladenen Gastheilchen an positiven Electroden grösser sei, als an negativen. Er zeigt, dass dadurch die von Zenker geläugnete electrische Fernewirkung von einer Kugel, an welcher sich ursprünglich gleich viel positive und negative Electricität abscheidet, nach einiger Zeit ausgeübt werden könne. Durch diese und ähnliche Bemerkungen ist er bemüht, „den grossen Spielraum zu erläutern, welcher auf dem Gebiete kosmischer Electricitätserregung und Fernewirkung noch hypothetischen Annahmen zur Erklärung beobachteter Thatsachen gestattet ist, wenn diese Thatsachen, wie z. B. die an Kometen beobachtete Repulsivkraft und Lichtentwickelung so überraschende Analogien mit bekannten electrischen Erscheinungen an der Erdoberfläche darbieten.“ In solcher Weise vertheidigt Zöllner gegen Zenker nicht so sehr die Einzelheiten seiner speciellen electrischen Kometentheorie als vielmehr die electrische fernewirkende Abstossung der Kometenschweiftheilchen durch die Sonne überhaupt, und in seinen eigenen Worten liegt die Erwartung, es würden in dieser Hinsicht noch neue aufklärende electrische Thatsachen gefunden werden.

Ist nicht die Electrorepulsion als eine solche zu betrachten? Ist nicht die zwischen Sonne und Kometenschweiftheilchen thätige electrische Repulsivkraft dieselbe Art electrischer Abstossung im Grossen und unter kosmischen Verhältnissen, welche die Electrorepulsion im Kleinen ist? Diese Frage drängte sich uns bald nach der ersten Wahrnehmung der

Electrorepulsion an den beiden mit Br und $SnCl_2$ bezeichneten käuflichen Geissler'schen Röhren auf, als wir an ihnen jene drei Kohlenstoffbanden als Spectrum wahrnahmen, die man auch im Spectrum einiger Kometen beobachtet hatte. Obwohl wir später fanden, dass die Electrorepulsion nicht an diese Spectralanzeige gebunden sei, sondern bei allen von uns der Beobachtung unterworfenen Gasen stattfinde, so bleibt doch das erwähnte Kometenspectrum noch immer ein günstiger Umstand zur Anwendung der Electrorepulsion auf die Kometentheorie. Denn am auffälligsten und lebhaftesten fanden wir sie auch in allen späteren Beobachtungen bei Kohlenstoffverbindungen, wo also die Spectralanzeige mit der der Kometen übereinstimmt. Am deutlichsten trat uns dies beim ungeschlossenen Strome entgegen. Wenn wir aber die Erläuterung: ob die Repulsion zwischen Sonne und Kometenschweiftheilchen mit der Electrorepulsion eine und dieselbe Art electrischer Abstossung sei, gerade beim ungeschlossenen Strome einschalten, so wurden wir dazu durch andere Umstände noch mehr, als durch den eben erwähnten, bewogen.

Nicht nur besitzt hier die Lichterscheinung in der Geissler'schen Röhre in ihrem äusseren Anblicke, wie schon gesagt, die grösste Aehnlichkeit mit einem Kometen, sondern auch die electrische Doppelsinnigkeit der Entladung entspricht ganz gut der gleichzeitigen Abscheidung beider Electricitäten bei der Electricitätserregung der kometarischen Dunsthüllen. Dass man hier bei hohen Verdünnungsgraden von 0,1 und weniger Millimeter schöne Erscheinungen erhält, ist doch auch der kometarischen Anwendung der Beobachtungen nur günstig. Der wichtigste Umstand aber ist der, dass gerade hier die Electrorepulsion schon aus grösseren Entfernungen und in besonders eclatanter Weise wirkt. So ist bei der in Fig. 6 Taf. V abgebildeten Lichterscheinung, auf deren auffällige Aehnlichkeit mit dem Henry'schen Kometen von 1873 und noch auffälligere mit einem Kometen von 1807 wir bereits hingewiesen haben, schon aus einer Entfernung von 12 bis 15 cm von der Glaswand eine Electrorepulsion bemerkbar, welche sich bei einer Entfernung von

Digitized by Google

3 bis 4 cm zu einem förmlichen Zurückfliehen des schweifähnlichen Büschellichtes vor dem genäherten Leiter bis zur entgegengesetzten Glaswand ausbildet. Fig. 7 Taf. V zeigt letztere Erscheinung, wie man sie erhält mittelst einer Messingkugel, welche man mit der Hand ableitend berührt hat.

Die Messingkugel repräsentirt uns hier die abstossende Sonnenkugel. Alle Argumente zu Gunsten der Annahme, die Repulsivkraft zwischen Sonne und Kometenschweiftheilchen sei eine electrische Fernewirkung, passen auch für diese Art electrischer Abstossung, deren Wahrscheinlichkeit noch dadurch gesteigert wird, dass sich die experimentelle Nachahmung der kometarischen Abstossung durch Electrorepulsion auf eine Lichterscheinung bezieht, welche in Form und Spectrum einen Kometen im Kleinen darstellt. Was aber das Wichtigste ist, der Zenker'sche Einwand ist hier hinfällig, denn hier bedarf es überhaupt keiner selbständigen freien Electricität auf der Sonne, sondern nur, dass dieselbe sich als ein leitender Körper in der Weise wie die Messingkugel oder die Hand verhalte, eine Annahme, die keine Schwierigkeit darbietet.

Wir würden die Identität der kometarischen Repulsion mit der Electrorepulsion geradezu behaupten, wenn sich nicht zwischen dem abstossenden genäherten Leiter und dem Abbild des Kometen im Kleinen in der Röhre die Glaswand der letzteren befände. Ein Experiment der Electrorepulsion bei ungeschlossenem Strome ohne Glaswand zwischen Leiter und Licht dürfte auch kaum möglich sein. Dafür ist es uns aber allerdings gelungen, bei geschlossenem Strome die Electrorepulsion direct durch eine seitwärts genäherte Messingkugel ohne Glaszwischenwand zu bewirken, wobei wir, wie wir in einem späteren Paragraphen noch näher ausführen, im wesentlichen ähnliche Erscheinungen bekamen, wie ohne Glaswand. Hier wirkt jedoch die Electrorepulsion weder aus so grosser Ferne, noch in so eclatanter Weise, wie beim ungeschlossenen Strome. Dennoch kann man auch diese Erfahrungen zu Gunsten der Identität der kometarischen und der Electrorepulsion anführen, und zwar theils indirect, theils auch direct. Indirect, weil sie für das ganze

Gebiet der Electrorepulsion, findet dieselbe bei geschlossenem oder ungeschlossenem Strome statt, wahrscheinlich machen, dass die bezügliche Abstossung von der Glaswand nicht bewirkt, sondern nur quantitativ beeinflusst werde. Direct, weil man die zu Tage tretende Abstossung unmittelbar für die kometarische Repulsion beanspruchen kann. War doch die Wirkung nicht geringer, als bei den von Faye beschriebenen Versuchen, durch welche er seine Hypothese einer thermischen Abstossung der Kometenschweife durch die Sonne zu unterstützen strebte.[1]) Nicht die Schwäche der Wirkung, sondern die Zweideutigkeit des Faye'schen Versuches, der die Möglichkeit einer electrischen statt einer thermischen Abstossung nicht ausschloss, trat seiner Anwendung in der kometarischen Frage entgegen. Und so finden wir unsererseits auch die Erfolge, die man ohne Glaswand beim geschlossenen Strome bekommt, genügend, um es im Anschluss an dasjenige, was uns der ungeschlossene Strom gelehrt hat, als sehr wahrscheinlich zu bezeichnen, kometarische und Electrorepulsion seien identisch.

Näheres Studium der Electrorepulsion und Attraction.

§ 14. Nachdem uns der Besitz einer Quecksilberluftpumpe in die Lage versetzt hatte, in den selbst dargestellten Geissler'schen Röhren höhere Verdünnungsgrade zu erzielen, fanden wir bald, dass die Electrorepulsion eine ebenso leicht und häufig zu beobachtende Erscheinung ist als die Electroattraction. Unter diesen Umständen musste sich uns die Frage aufdrängen, ob nicht wenigstens zufällig bereits hierher gehörige Thatsachen, d. i. Abstossungen von leuchtenden Gassäulen in Geissler'schen Röhren durch genäherte Leiter vor unserer diesbezüglichen ersten Wahrnehmung (siehe I. Abth., § 1) beobachtet worden wären. Aber trotz einer sehr sorgfältigen Prüfung der die Geissler'schen Röhren betreffenden Mittheilungen früherer Beobachter konnten wir nur eine einzige hierher gehörige Beobachtung auffinden, welche von Geissler selbst herrührt. — Plücker theilt

1) Faye, Compt. rend. **50.** p. 894 ff. 1860.

sie in seiner Abhandlung: „Fortgesetzte Beobachtungen über die electrische Entladung durch gasverdünnte Räume“ mit· Die §§ 62 bis 65 dieser Abhandlung führen den Specialtitel: Ablenkbarkeit der electrischen Lichtströmungen durch Annäherung von Leitern.[1]) Daselbst heisst es: Die Ablenkbarkeit ist je nach der verschiedenen Natur der ponderablen Substanz in den Röhren sehr verschieden; sie ist namentlich sehr merkwürdig, wenn die Röhren Dampfspuren von Kieselfluorgas enthalten. Dies war auch der Fall bei einer von Geissler aus mehreren sowohl der Form als der Weite nach ungleichen Theilen zusammengesetzten Röhre. An dem Lichte in deren mittlerem Cylinder beobachtete Geissler bald Anziehungen, bald Abstossungen durch die Finger. Letzteres fand Plücker wohl sehr auffällig; aber indem er sich die Erscheinung als durch die eigenthümliche Gasmischung und die assymetrische Röhrenform bedingt dachte, schrieb er ihr keine principielle Wichtigkeit zu. Ihre Wahrnehmung dürfte also allerdings eine zufällige der Abstossung electrischer Lichtströmungen in Geissler'schen Röhren durch genäherte Leiter gewesen sein, ohne dass aber Plücker oder sonst jemand hierin das von uns aufgefundene Gebiet der Electrorepulsion erblickte oder bei der Complicirtheit der Umstände und Bedingungen auch nur erblicken konnte.

Ebenso wenig kann man das schon im vorhergehenden Paragraphen erwähnte, 1860 angestellte Experiment Faye's, welches die abstossende Kraft glühender Flächen darlegen sollte, als speciellen Fall der Electrorepulsion ansehen.[2]) Die Absicht dieses Experimentes ging dahin, Faye's thermische Theorie der Repulsivkraft zwischen Sonne und Kometenschweiftheilchen zu unterstützen. Aber um hierbei mit Materie kometarischer Dichtigkeit, so drückt er selbst sich aus, zu operiren und dieselbe sichtbar zu machen, bedarf er der Entladung des Ruhmkorff'schen Apparates durch einen luftverdünnten Raum. Er bedient sich hierzu eines eigenthümlichen Recipienten. In demselben fliesst ein horizon-

1) Plücker, Pogg. Ann. **104.** p. 721. 1858.
2) Faye, Compt. rend. **50.** p. 894. 1860.

taler electrischer Lichtstrom zwischen zwei Metallkugeln. Von unten her ist an diesen ein Platinplättchen herangebracht. Wird dieses Platinplättchen zur Rothglühhitze erwärmt, so wölbt sich über demselben eine dunkle Kuppe, die in den Lichtstrom einschneidet. Sie unterscheidet sich aber hierbei vom dunkeln Raum zwischen negativer Electrode und geschichtetem Lichte dadurch, dass die Schichten des ursprünglichen Lichtes senkrecht gegen das Plättchen bleiben, fügt Faye bei. Daher glaubt er, die dunkle Kuppe nicht durch Seitenentladung, wie ihm insinuirt wurde, erklären zu sollen, sondern findet sie seinen Erwartungen entsprechend. Vergrössere sie sich doch auch noch mit der Vermehrung der Hitze des Plättchens.

Haben wir es nun hier mit einem Falle der Electrorepulsion zu thun? Merkwürdig bleibt in diesem Falle, dass Faye die dunkle Kuppe erst nach Erhitzung des Plättchens wahrnimmt. Wir bekamen einen analogen dunkeln Raum an einer kalten Messingkugel, die wir seitlich an den electrischen Lichtstrom gebracht hatten, und auch bei uns blieben die Schichten in ihrer Lage. (Vgl. § 16). Da aber Faye zu seiner Beobachtung erst der Erhitzung bedurfte, so kann man dieselbe nur unter der Annahme durch Electrorepulsion erklären, dass letztere durch Erhitzung des den Lichtstrom tangirenden guten Leiters wesentlich vermehrt werde. Diese Annahme experimentell zu prüfen, fehlte uns bisher der geeignete Apparat.

Sollte sie sich bestätigen und sich überhaupt ergeben, dass Faye's Beobachtung sich durch Electrorepulsion erkläre, so könnte man in ihr bei ihrer ganz anderen Absicht und ursprünglichen Auslegung doch keineswegs eine Anticipation der Electrorepulsion erblicken, sondern nur eine früher gemachte Wahrnehmung, die ihre Erklärung durch einen späteren Fund erhielt, wie z. B. seinerzeit der Rotationsmagnetismus durch die Induction.

§ 15. Wenn aber nun, wie wir gefunden haben, Abstossung und Anziehung der leuchtenden Gassäulen in Geissler'schen Röhren durch genäherte Leiter, oder, wie wir kurz sagen, Electrorepulsion und Attraction, gleich häufige Er-

scheinungen sind, wie haben wir beide zu erklären? Wie eingangs erwähnt (I. Abth., § 1), war die Electroattraction längst bekannt und wurde durch Influenz zwischen der Lichtsäule und dem genäherten Finger erklärt. Auf die Electrorepulsion lässt sich diese Erklärung aber nicht anwenden. Denn eine Influenz zwischen Gassäule und genähertem Leiter kann nur Anziehung, jedoch nicht Abstossung bewirken. Es müsste denn sein, dass durch einen sehr verdünnten Zwischenraum hindurch die Vertheilungswirkung im entgegengesetzten Sinne stattfände als bei höherer Dichtigkeit, und dass ein ähnlicher Unterschied, wie er bei der magnetischen Vertheilungswirkung an die chemische Verschiedenheit der dem Versuche unterworfenen Körper geknüpft ist, bei der electrischen Vertheilungswirkung an verschiedene Grade der Verdünnung gebunden sei. Trotz der inneren Unwahrscheinlichkeit einer solchen Annahme, und obschon sie unsere Beobachtungen der Electrorepulsion nur unter der weiteren, sehr unwahrscheinlichen Hülfshypothese erklärt hätte, es finde der Uebergang von der normalen zur anormalen Influenz für chemisch verschiedene Gase bei einem verschiedenen Grade ihrer sehr hohen Verdünnung statt, stellten wir doch noch überdies einige Versuche zu ihrer Prüfung an, die uns aber bestätigten, dass zwischen einem electrisirten Körper und einem genäherten Leiter auch bei den höchsten Verdünnungen des Zwischenraumes nur normale Influenz anzunehmen sei. Unter diesen Umständen lässt sich aber die Electrorepulsion durch directe Influenzwirkung zwischen der electrischen Gassäule und dem genäherten Leiter nicht erklären.

Ebenso wenig ist dies aber durch Voltainduction möglich. Die Electrorepulsion gelingt sehr gut mittelst einer verhältnissmässig kleinen Metallkugel, die durch eine auf die Lichtsäule in der Geissler'schen Röhre senkrecht gestellte Drahtleitung mit der Erde verbunden ist. In diesem Falle müsste der inducirte Strom die leuchtende Gassäule, die man nach Analogie der magnetischen Erscheinungen für electrodynamische Kräfte als einen vollkommen biegsamen Leitungsdraht anzusehen hat, nicht symmetrisch von sich zu

entfernen suchen, sondern er müsste vor und nach der Kreuzungsstelle seiner verlängerten Richtung mit der Stromrichtung in der Geissler'schen Röhre eine verschiedene Wirkung ausüben, was den Thatsachen widerspricht, abgesehen davon, dass unter den angegebenen Verhältnissen schon das Zustandekommen eines irgendwie wirksamen Inductionsstromes nur durch willkürliche und unwahrscheinliche Hülfshypothesen begreiflich gemacht werden könnte. Dazu kommt noch, dass die Annahme, die Electrorepulsion rühre von directer Voltainduction zwischen der Gassäule und dem genäherten Leiter her, mit dem Uebergange der Electroattraction in die Electrorepulsion, wie wir ihn bei steigender Verdünnung wahrnehmen, geradezu in Widerspruch tritt, denn darnach würde gerade dann die Voltainduction sich wirksam zeigen, wenn der Strom in der Gassäule abnimmt, und deren electroskopische Spannung zunimmt. Allerdings macht es der gleiche Uebergang auch umsomehr zum Räthsel, warum die Electroattraction, wenn sie von Influenz zwischen der Gassäule und dem Leiter herrührt, mit der Verdünnung bei eher günstigeren als ungünstigeren Bedingungen zu einer solchen Influenz in die Electrorepulsion, also in eine die Influenzwirkung geradezu ausschliessende Erscheinung übergeht. Dieselben Schwierigkeiten, wie der Uebergang der Electroattraction in Electrorepulsion durch gesteigerte Verdünnung, bietet auch dieser Uebergang dar, wenn er durch eingeschalteten äusseren Luftwiderstand bewirkt wird; denn auch hier nimmt der Strom ab, und erhöht sich die electroskopische Spannung, während an die Stelle der Anziehung Abstossung tritt.

Unter solchen Umständen war es nicht von vornherein verwerflich, die Möglichkeit ins Auge zu fassen, es habe die hohe Verdünnung, durch welche man die Repulsion herbeiführte, Gelegenheit zur Entdeckung einer bisher unbekannten Repulsivkraft gegeben, welche zwischen genäherten festen Körpern und höchst verdünnten Gasen wirkt. Dadurch wurde Influenz und Voltainduction zur Erklärung der Electrorepulsion gleich entbehrlich, und auch der letzterwähnte Widerspruch löste sich: Die Electroattraction rührte von ge-

wöhnlicher Influenz her, wurde aber bei steigender Verdünnung von der neuen Repulsion überwogen. Wir erkannten jedoch bald, dass eine solche Annahme unzulässig ist, und dass in der That auch die Repulsion des Lichtstromes in Geissler'schen Röhren durch genäherte Leiter ebenso wie die Attraction electrischer Natur sei, dass man also in beiden Fällen ganz passend von Electroattraction und -repulsion spreche. Hiervon überzeugten uns folgende Versuche: 1. Wenn man der Geissler'schen Röhre Isolatoren, z. B. Ebonitplatten, Glas- oder Harzstangen unter denselben Umständen nähert, wo ein Leiter lebhafte Repulsion ausübt, so nimmt man keine Wirkung wahr. 2. Wenn die leuchtende Gassäule vor dem genäherten Finger deutlich zurückweicht, so kann man diesen mit Erfolg durch eine nicht allzu grosse isolirte Metallkugel, z. B. von 1,5 cm Durchmesser, ersetzen und bekommt auch dann noch eine gut sichtbare Electrorepulsion. Diese wird aber in deutlich bemerkbarer Weise verstärkt, wenn man die isolirte Metallkugel mit der Erde leitend verbindet, was man in diesem Falle ganz zweckmässig durch eine Drahtleitung zum nächsten Gasrohre bewirkt. Im Momente der hergestellten Verbindung weicht die schon früher abgestossene Lichtsäule neuerlich um ein bemerkbares Stück vor dem genäherten Leiter zurück.

Diese beiden Versuche überzeugten uns nicht nur, dass die Electrorepulsion ebenso wie die Electroattraction elektrischer Natur sei, sondern machten uns auch sehr wahrscheinlich, dass ihr eine electrische Vertheilungswirkung auf dem genäherten Leiter vorangehe. Letzteres wird uns durch folgenden Versuch bestätigt. Wenn man statt der oben erwähnten eine verhältnissmässig grosse Metallkugel nimmt und diese noch überdies mit einem Leiter von grösserer Ausdehnung, z. B. dem positiven Conductor einer grösseren Winter'schen Electrisirmaschine mit Ring in Verbindung gesetzt hat, so tritt schon ohne Erdleitung ein so starkes Zurückweichen der Lichtsäule ein, dass auf die spätere Herstellung einer solchen keine weitere merkbare Vermehrung desselben folgt. Hier genügt eben schon vorher die Vergrösserung des Leiters zur vollständigen Vertheilungswirkung.

§ 16. Aus dem vorhergehenden Paragraphen ergab sich, dass die von uns Electrorepulsion genannte Erscheinung wirklich electrischer Natur sei, und dass ihr höchst wahrscheinlich eine Vertheilungswirkung am genäherten Leiter vorangehe. Noch ist aber die Schwierigkeit nicht beseitigt, dass hierbei eine Vertheilungswirkung zu einer Abstossung führt. Fasst man diese Abstossung als die Folge einer directen Vertheilungswirkung zwischen Gassäule und genähertem Leiter auf, so ist sie nach allen bisherigen Vorstellungen und Gesetzen der Electricität unerklärlich. Daher sieht man sich genöthigt, jede Möglichkeit ins Auge zu fassen, durch welche man eine so seltsame und unseren früheren Erfahrungen so wenig entsprechende Annahme vermeiden könnte. Zwischen der Lichtsäule und dem Leiter befindet sich die Glaswand der Röhre; vielleicht übt die Influenz zwischen Lichtsäule und genähertem Leiter einen solchen Einfluss auf die Vertheilung und Strömung der Electricität an der Glaswand, dass dadurch bei geringerer Verdünnung ein Heranbiegen und bei grösserer Verdünnung ein Hinwegbiegen der Lichtsäule von der zwischen ihr und dem Leiter befindlichen Glaswand eintritt. Indirect böte dies sodann auch die Erscheinung der Anziehung und Abstossung durch den Leiter dar. Aber auch in dieser Weise ist sowohl die Abstossung selbst als auch der Uebergang der Anziehung in die Abstossung nicht ohne willkürliche und complicirte Zusatzhypothesen begreiflich zu machen.

Am einfachsten ist es noch, wie es von beachtenswerthen Seiten vorgeschlagen wurde, sich an der Innenseite der Glaswand die Bildung einer Kathode vorzustellen, bei geringer Verdünnung überwiegt die Anziehung zwischen Lichtsäule und Leiter durch Influenz, bei grösserer Verdünnung aber erzeugt die Kathode den bekannten dunkeln Raum zwischen ihr und dem Büschellichte und bewirkt das Zurückweichen des letzteren. Zunächst wollen wir bemerken, dass man öfters aus grösserer Ferne ein Zurückstossen der Lichtsäule durch den Finger wahrnimmt, und zwar ohne jede, die Annahme einer Kathode an der inneren Glaswand unterstützende Nebenerscheinung, sodann aber die Glaswand selbst berührt und gerade jetzt, während man an der Innenseite

derselben deutlich Kathodenlicht sieht, ein Heranbiegen der positiven Lichtsäule an den Finger beobachtet. Doch scheint uns dies mehr ein scheinbarer als ein wirklicher Widerspruch mit obiger Annahme, welcher sich durch hinreichende Berücksichtigung der beim Berühren auftretenden Seitenentladung lösen dürfte.

Andererseits ist es gerade der Umstand, dass Seitenentladungen entstehen, der die experimentelle Beantwortung der Frage, ob die Glaswand Bedingung für die Electrorepulsion ist oder nicht, sehr erschwert. Schon im Frühjahre 1876 stellten wir diesbezügliche Versuche mit einem electrischen Ei an. Der electrische Lichtstrom ging in horizontaler Richtung zwischen zwei Messingkugeln, und mit einer dritten nahten wir von oben. Schon damals bekamen wir Resultate, die uns mit den in § 14 angeführten, von Faye beobachteten übereinzustimmen schienen. Waren nun Faye's Experimente Anticipationen der Electrorepulsion, so bedurfte es überhaupt keiner Zwischenwand aus Glas zwischen dem Lichte und dem Leiter, um Electrorepulsion herbeizuführen.

Kürzlich gelangen uns aber Versuche, die jeden Zweifel behoben und zeigten, dass Electrorepulsion auch dann stattfinde, wenn der Leiter in den luftverdünnten Raum, worin sich die Lichtsäule befindet, hineintaucht, und also zwischen ihm und der letzteren keine Glaswand liegt.

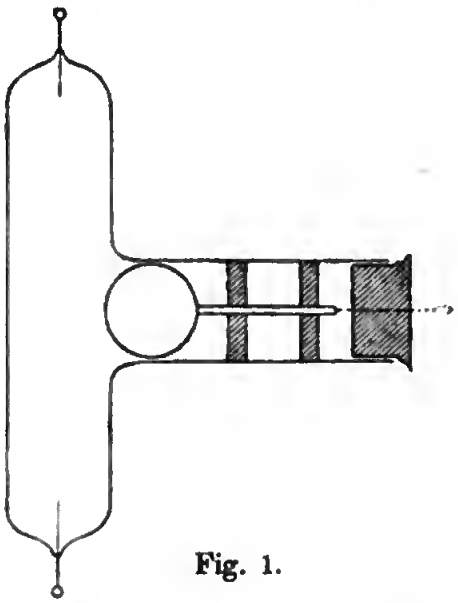


Fig. 1.

Wir bedienten uns dabei zweier Röhrenformen. Die erste (Fig. 1) hatte das seitliche Ansatzrohr, worin die Messingkugel durch einen Drahtstift und zwei Korke befestigt ist, in der Mitte, die andere (Fig. 2) nahe der einen Electrode. — In beiden Fällen war das seitliche Ansatzrohr durch einen Kautschukstöpsel verschlossen. Der luftdichte Verschluss wurde durch eine Siegellacklage

über dem Stöpsel hergestellt. Wir begannen mit einem Experimente in der ersteren Röhre. Die Kugel grenzte an die Lichtsäule. Hier bekam man nach Eintritt höherer Verdünnungsgrade an der Kugel genau dieselbe Erscheinung, welche Faye am glühenden Platinblech wahrgenommen hatte. Eine dunkle Hülle wölbte sich um die der Lichtsäule zugewandte Seite der Kugel und schnitt in die Lichtsäule ein. Wir wiederholten das Experiment, nachdem wir einen Leitungsdraht zur Kugel luftdicht in den Kautschukstöpsel eingesetzt hatten. (In Fig. 1 punktirt angedeutet.) Wir bekamen wieder eine dunkle Hülle um die Kugel, genau wie oben. Sie vergrösserte sich, wenn man den durch den Kautschukstöpsel herausragenden Draht ableitend berührte. Doch nahm man hierbei keine Seitenentladung wahr, und behielten die Schichten in der Röhre ihre ursprüngliche Richtung, d. i. senkrecht gegen die Oeffnung des Ansatzrohres, worin sich die leitende Kugel befand, bei. Noch unzweideutiger waren die Versuche mit der zweiten Röhre (Fig. 2). Liess man auch hier die Kugel an das Büschellicht grenzen, so schnitt sie nicht nur eine dunkle Hülle in dasselbe ein, sondern es war ein förmliches Abbiegen des Büschellichtes bemerkbar. Berührte man nun die durch den Kautschukstöpsel gehende Drahtzuleitung der Kugel, so stiess letztere die Lichtsäule um ein weiteres Stück zurück. Sehr deutlich konnte man dies machen, wenn man den Draht wiederholt berührte und losliess, wodurch ein förmliches Hin- und Herschwanken der Lichtsäule entstand. Selbstverständlich bekam man diese Beobachtungen von Electrorepulsion erst bei höheren Verdünnungsgraden. Bei geringeren konnte man Electroattraction beobachten und war überhaupt bei dieser Anordnung in der Lage, zu constatiren, dass hier ohne Glaszwischenwand im wesentlichen

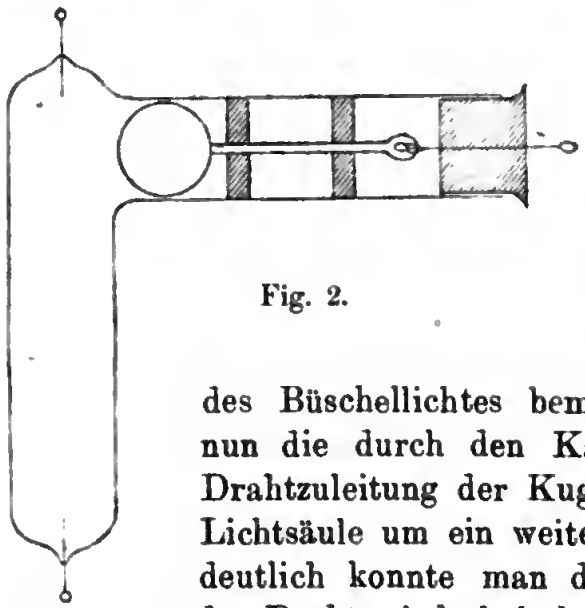


Fig. 2.

derselbe Gang der Erscheinungen stattfinde, wie mit einer solchen, und dass auch ohne deren Dazwischenkunft Electroattraction in Electrorepulsion übergehe. Auch in diesem Falle wurden Seitenentladungen erst bemerklich, als wir die Kugel weiter in die Ansatzröhre zurückzogen, wo aber gleichzeitig auch die Deutlichkeit der Erscheinungen sehr rasch abnahm. Um Missverständnisse auszuschliessen, fügen wir aber noch bei, dass, wenn wir in jenen Fällen, wo die Kugel an die Lichtsäule grenzt, aussagen, wir hätten keine Seitenentladung bemerkt, wir damit eine solche nicht definitiv in Abrede stellen wollen, unsere Absicht ist nur, unser Beobachtungsresultat mitzutheilen.

Nach den vorstehenden Versuchen ist also die Glaszwischenwand für die Electrorepulsion keine unentbehrliche Bedingung, und ihre Erklärung kann nicht aus dem Verhalten der Glaswand abgeleitet werden. Dies ist nun allerdings geeignet, ihr Interesse für Physik und Kometenlehre zu steigern, aber die oft berührte Schwierigkeit, eine Abstossung durch Vertheilungswirkung zu erklären, tritt um so deutlicher entgegen. Ein Gedanke, der sich uns ziemlich früh bei unseren Untersuchungen in dieser Hinsicht darbot, ist folgender: Sollten nicht die eigenthümlichen, von uns beobachteten Erscheinungen daher kommen, dass die durch Influenz auf dem Leiter angesammelte freie Electricität in Wechselwirkung mit strömender in der Lichtsäule tritt. Hierin aber die vollständige Auflösung des Räthsels zu suchen, wurde uns durch folgende Experimente unwahrscheinlich.

Im vorigen Paragraphen erwähnten wir, dass genäherte Isolatoren weder Anziehung noch Abstossung bewirken. Hierin wird nun nichts geändert, wenn wir die Isolatoren, z. B. eine Glas- oder Siegellackstange durch Reiben so stark als möglich electrisch machen. Ebenso wenig übt es auf die Electroattraction und Repulsion einen Einfluss, wenn wir der leitenden Metallkugel, mittelst welcher wir anziehen oder abstossen, freie Electricität, sei diese positiv oder negativ, zuführen. Auch bei der Electrorepulsion ohne Glaszwischenwand machten wir diese Beobachtung, obschon wir in diesem

Falle während der Electricitätszufuhr sogar ein Ausströmen von Electricität an der Messingkugel im Ansatzrohre wahrnehmen konnten.

Doch glauben wir, dass zu den Bedingungen der Electrorepulsion ein Zusammenwirken electrostatischer und dynamischer Zustände gehöre. Aufklärend sind in dieser Hinsicht Versuche, die wir mit einer höchst beweglichen Electrode anstellten. Verfertigt war dieselbe aus einem ungefähr 2 mm breiten Streifen unechten Blattgoldes oder -silbers. Dieser wird mittelst eines Platinhäkchen in die gleichfalls häkchenartige Platinelectrode am oberen Ende einer verticalen aufgestellten cylindrischen Röhre eingehängt. Die Länge dieser Röhre beträgt 20 cm, ihr Durchmesser 5 cm. Die zweite Electrode bildet ein gerader Platindraht wie in gewöhnlichen Geissler'schen Röhren. Man nähert dem Streifen, bevor noch der Strom geschlossen ist, eine geriebene Glas- oder Harzstange und lenkt ihn dadurch sehr deutlich aus der verticalen Lage ab. Nun schickt man den Inductionsstrom durch den Streifen, und er kehrt in seine verticale Lage zurück und verharrt unempfindlich in derselben, wie die stromdurchflossene Lichtsäule in unseren früher angegebenen Versuchen. Dagegen ist der Streifen aber keineswegs unbeweglich gegen genäherte Leiter und tritt mit diesen noch in deutliche statische Wechselwirkung, allerdings nun in eine solche, welche zu Anziehung führt.[1])

Eine fernere Bedingung der Electrorepulsion ist nach unserer Ansicht die Discontinuität der Entladung. Nicht dass jene an das Spiel eines Unterbrechers gebunden wäre,

---

1) Näheres über unsere Versuche, mit einem solchen äusserst beweglichen Streifen, ferner mit einem ähnlichen Doppelstreifen und endlich mit zwei an getrennten Platindrähten befestigten solchen Streifen behalten wir einer späteren Mittheilung vor. Hier wollen wir nur noch erwähnen, dass wir sowohl noch beim einfachen Streifen als auch beim Doppelstreifen ein wesentlich verschiedenes Verhalten wahrnahmen, je nachdem die Verbindung mit dem positiven oder negativen Spannungspole des Ruhmkorff'schen Apparates hergestellt war, insbesondere stiessen sich beim Doppelstreifen die beiden negativen Parallelstreifen viel stärker und in anderer Weise ab als die beiden positiven.

denn schon bald nach unserer ersten Wahrnehmung mittelst des Ruhmkorff'schen Apparates erhielten wir Electrorepulsion auch mittelst der Holtz'schen Maschine. Und auch mit der zweischeibigen Winter'schen Electrisirmaschine, welche die zweite physikalische Lehrkanzel der Wiener technischen Hochschule besitzt, erzielten wir dieselbe. Wenn wir die Entladung der Electrisirmaschine von einem Conductor zum anderen durch eine Geissler'sche Röhre gehen liessen, so zeigte letztere bei höheren Verdünnungen, z. B. 0,1 mm Druck, ein Zurückweichen der Lichtsäule vor dem genäherten Finger. Dennoch glauben wir die Ueberzeugung aussprechen zu können, dass die Electrorepulsion an die Discontinuität der Entladung gebunden sei, um so mehr, da nach Hittorf nicht einmal Electroattraction bei continuirlicher Entladung stattfindet, sondern diesfalls das leuchtende Gas gegen die genäherte Hand ganz indifferent bleibt[1]); und zwar stellen wir uns vor, sowohl für Electroattraction als Repulsion sei eine rhythmische Uebereinstimmung der Influenz mit dem discontinuirlichen Gange der Entladung nothwendig.

Wie können wir uns aber die Electrorepulsion erklären? Zunächst glauben wir, wirkt das Lichtbüschel durch Influenz auf den genäherten Leiter und sammelt daselbst an der der Röhre zugewandten Seite negative Electricität an. Bei geringerer Verdünnung wirkt diese anziehend auf das positive Büschellicht zurück; bei grösserer Verdünnung macht sich aber eine eigenthümliche Abstossung geltend, die nicht nur durch einen der Röhre von aussen genäherten Leiter infolge der Wechselwirkung zwischen ihm und dem Büschel, sondern auch durch die Kathode in der Röhre gegen Büschellicht ausgeübt wird. Die experimentelle Entdeckung letzterer Abstossung einer Kathode in sehr verdünnten Räumen gegen Büschel- oder Anodenlicht theilte Hittorf mit in seiner wichtigen Abhandlung: „Ueber Electricitätsleitung in Gasen". Diesbezügliche Thatsachen enthalten die Nummern 45 bis 46.[2]) In Nr. 46 sagt Hittorf von dem durch eine benachbarte

1) Hittorf, Wied. Ann. **7.** p. 566. 1879.
2) Hittorf, Pogg. Ann. **136.** p. 209. 1869.

Kathode abgebogenen positiven Lichte: „Auf diese Weise gewinnt es auf dem kürzesten Wege grössere Abstände und bekommt ganz das Aussehen, als ob es von der Kathode nach den Wandungen des Kolbens geblasen würde.“ Nach unserer Ansicht findet hier wirklich Abstossung statt, und zwar nach demselben generellen Schema, das uns die Electrorepulsion kennen lehrte. Daher betrachten wir das von Hittorf beobachtete Wegblasen des positiven Büschellichtes von der Kathode, das unter Umständen bis zur Unterbrechung des Stromes führen kann, als speciellen Fall der Electrorepulsion, ähnlich wie die Voltainduction, welche im allgemeinen gegen eine zweite benachbarte Drahtspirale ausgeübt wird, auch den speciellen Fall des Extrastromes umfasst, wo sie zwischen den einzelnen Windungen der ersten, vom ursprünglichen Strome durchflossenen Drahtspirale thätig ist. Gemeinsam ist beiden Abstossungen, dass sie erst bei hoher Verdünnung sichtbar werden, mit letzterer aber augenfällig zunehmen. In diesem Umstande erblicken wir auch die Erklärung für die merkwürdige Thatsache, dass durch fortgesetzte Verdünnung Electrorepulsion an die Stelle von Electroattraction tritt.

Eine nähere Beleuchtung des Zusammenhanges zwischen den Beobachtungen von Hittorf, Goldstein, Spottiswoode, Crookes u. a. mit unseren, muss bis auf jene Stelle dieser Mittheilungen verschoben werden, wo wir bereits auch über unsere Beobachtungen bezüglich der magnetischen und Phosphorescenzerscheinungen, die hierbei in Betracht kommen, berichtet haben werden.

Schlussanmerkung. Die sämmtlichen in der vorstehenden Abhandlung enthaltenen Versuche wurden bereits in vorläufigen Mittheilungen des Anzeigers der k. Acad. d. Wiss., Jahrg. 1876, Nr. 14, Nr. 20; Jahrg. 1877, Nr. 10; Jahrg. 1879, Nr. 19, kurz angegeben, und ihre Beschreibung nebst den daran geknüpften Betrachtungen stellt die nähere Ausführung des daselbst Angedeuteten dar. Die einzige Ausnahme bilden jene Versuche, welche wir kürzlich mit den in § 16 abgebildeten beiden Röhren über Electrorepulsion ohne Glaszwischenwand angestellt haben.

Die Verfasser.

X. *Notiz über das Maximum des temporären Magnetismus beim weichen Eisen;* *von Carl Fromme.*

(Aus den Gött. Nachr. 1875; mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

Von Rowland[1]) ist eine neue Methode der graphischen Darstellung zur Berechnung des Maximums des temporären Magnetismus angegeben worden. Indem er das magnetische Moment der Volumeneinheit zur Abscisse, die Magnetisirungsfunction k zur Ordinate eines rechtwinkeligen Coordinatensystems nimmt, erhält er eine Curve, die zuerst rasch ansteigt, einen Gipfelpunkt erreicht und sodann gegen einen Punkt der Abscissenaxe ausläuft, welcher direct durch seinen Abstand vom Ursprunge der Coordinaten das Maximalmoment liefert.

Denn für dieses besitzt k den Werth Null. (Eigentlich unzählig viele Werthe, die jedoch nach einer ungefähren Berechnung zwischen 0,2 bis 0 liegen).

Stephan[2]) hat in seiner Abhandlung: „Zur Theorie der magnetischen Kräfte", diese Methode benutzt und behauptet, dass sich hiernach das Maximalmoment der Volumeneinheit zu 14000 der Gauss'schen Einheiten ergebe.

Da ich nun aber bei Versuchen im Sommer 1873 direct einen Werth des temporären Moments gleich 15310 beobachtet hatte, so habe ich auch diese meine Beobachtungen, bei welchen ich mit sehr starken magnetisirenden Kräften operirte, nach der Methode von Rowland graphisch dargestellt und gefunden, dass die Curve doch nicht so einfach verläuft, wie Stephan annimmt, indem sie bei einem Werthe des Momentes von ca. 12000 einen Wendepunkt hat, bei welchem sie aus der Concavität gegen die Abscissenaxe in die Convexität übergeht.[3]) Setzt man also die Versuche nicht weit genug fort, so erhält man diesen Wendepunkt nicht und lässt die Curve zu früh die Abscissenaxe schneiden. So erklärt sich der zu kleine Werth Stephan's.

Die Werthe des Maximalmomentes, welche ich aus mei-

1) Rowland, Phil. Mag. **46.** p. 155. 1873.

2) Stefan, Wien. Ber. **69.** p. 205. 1874.

3) Dieselbe Beobachtung ist in jüngster Zeit auch von Hrn. F. Haubner gemacht worden. Cf. Beibl. **5.** p. 205. 1881.

nen Versuchen mit weichen Eisenstäben[1]) nach der Rowland'schen Methode erhalten habe, und welchen ich den aus einer von Weber[2]) mitgetheilten Versuchsreihe berechneten Werth beifüge, sind folgende:

	Spec. Gew.	Volumeneinheit (cbemm)	Gewichtseinheit (mgr)
Stab II.	7,64	17200	2251
„ III.	7,68	17000	2214
„ IV.	7,65	17500	2288
„ V.	7,61	17500	2300
	Mittel	17300	2263
Weber	7,78	17500	2249
	Gesammtmittel	17370	2260

Es ergibt sich also für die benutzten Eisenstäbe ein ziemlich constantes Maximalmoment, übereinstimmend mit dem von v. Waltenhofen[3]) gefundenen. Es unterscheidet sich jedoch von dem v. Waltenhofen'schen Werthe 2125, der mit Hülfe der auf empirischen Daten beruhenden Müller'schen Formel berechnet ist, durch seine Grösse, indem es diesen um über 100 Einheiten übersteigt.

1) Inauguraldissertation des Verf. Gött. 1874.

2) Weber, Electrodynam. Maassbestimmungen, insbes. über Diamagnetismus. p. 573.

3) v. Waltenhofen, Pogg. Ann. **137.** p. 518. 1869.

Berichtigungen.

Bd. 12. Fr. Koláček, Beitrag zur Theorie der Resonanz.

p. 358 Zeile 11 von oben soll stehen:

$$p_0 \frac{\dot{X}}{A} = -\frac{k}{\nu^2}\iiint \frac{d\omega}{dt}\cdot dx\,dy\,dz + c\varrho_0 \iiint dx\,dy\,dz\left(\frac{d\omega}{dt} - \frac{d\psi}{dt}\right)$$

p. 359 Zeile 12 von oben statt $\nu^2 = \frac{\partial^2(\omega r)}{\partial r^2}$ soll stehen $\nu^2 \frac{\partial^2(\omega r)}{\partial r^2}$

p. 360 Zeile 7 von unten statt HV/a^2 soll stehen a^2/HV

p. 360 Zeile 6 von oben statt:
des zweiten Problems lese man: der zwei Probleme

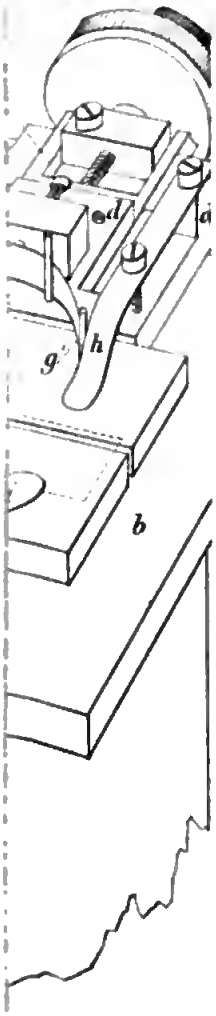
p. 361 Zeile 4 von unten soll stehen $\frac{p_0 \Psi}{CA\varrho_0}$ statt $\frac{p_0 \psi}{CA\varrho_0}$

p. 362 Zeile 5 von oben statt $G' = \frac{4\pi^2 n^2 HL}{\sqrt{n}\, ACm}$ soll stehen

$$G' = -\frac{4\pi^2 n^2 HLF}{\sqrt{n}\,.\,ACm};$$ statt $L = \frac{8\nu\sqrt{k}\,R^2}{4}$ soll stehen $L = \frac{8\nu\sqrt{\pi}\,R^2}{4}$.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Digitized by Google


d
g
h
b

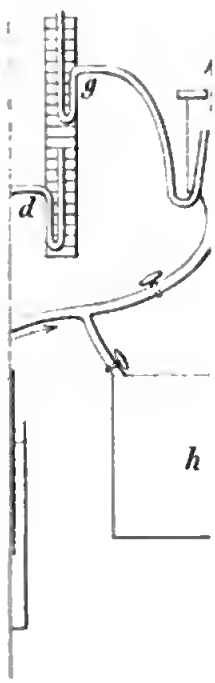

g
d
h

Fig.6
b
a

Digitized by Google